

1910.

No. 12.

# ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREEN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 33. HEFT 2.

DER GANZEN REIHE 333. BANDES 2. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE.  
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG, 1910.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 16 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.*

*(Ausgegeben am 30. August 1910.)*

# I n h a l t.

	Seite
1. Paul Hertz. Über die mechanischen Grundlagen der Thermodynamik . . . . .	225
2. Hans Happel. Zur Theorie der Entropievermehrung . . . . .	275
3. Karl Scheel und Wilhelm Heuse. Über das Volumen von Quecksilbermenisken . . . . .	291
4. Theod. Lohnstein. Zur Berechnung von Quecksilbermenisken . . . . .	296
5. Gotthelf Leimbach. Ein neues Linearbolometer . . . . .	308
6. Rudolf Seeliger. Beitrag zur Theorie der Elektrizitätsleitung in dichten Gasen . . . . .	319
7. Gustav Mie. Hydratisierung und Molekularwärme der Ionen in sehr verdünnten wässerigen Lösungen . . . . .	381
8. E. Hupka. Zur Frage der trägen Masse bewegter Elektronen . . . . .	400
9. W. Heil. Zur Diskussion der Hupkaschen Versuche über die träge Masse bewegter Elektronen . . . . .	403
10. A. Semiller. Ein absolutes Induktionsdynamometer . . . . .	414
11. Rudolf Seeliger. Über Ionenadsorption an fallenden Wassertropfen . . . . .	431
12. Franz Streintz. Über eine einfache Beziehung zwischen der Atomgröße der Metalle und dem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes . . . . .	436

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung des Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.







# ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 33.

## 1. Über die mechanischen Grundlagen der Thermodynamik; von Paul Hertz.

Inhalt: Einleitung p. 225. — I. Teil. Thermische Vorgänge. (Der Satz vom Wärmegleichgewicht) p. 229. § 1. Mechanische Grundlagen p. 229. § 2. Die mikrokanonische Zeitgesamtheit p. 233. § 3. Mittelwerte eines skalaren Produktes p. 240. § 4. Kinetische Energie und Temperatur p. 243. § 5. Erster Beweisversuch des Satzes vom Wärmegleichgewicht p. 249. § 6. Ideale Gase p. 255. § 7. Forderungen an gewisse mit dem Mechanismus zusammenhängende Funktionen p. 260. § 8. Nachweis, daß die eben aufgestellten Forderungen von den idealen Gasen erfüllt werden p. 267. § 9. Isopyknische Vorgänge p. 273.

### Einleitung.

Es kann nicht zweifelhaft sein, daß die kinetische Theorie der Gase so lange unvollständig ist, wie ihre Methoden keine Ausdehnung auf den Fall fester Körper erfahren haben. Ihr wichtigster Satz nämlich, daß alle durch Wände hindurch mit der Atmosphäre in Wärmeaustausch stehende Gase bei gleichem Druck gleichviel Moleküle in der Volumeneinheit besitzen, kann nur gewonnen werden, sobald die Vorgänge in den Wänden selbst in den Kreis der Betrachtung gezogen werden. Aber die Ergebnisse der Gastheorie machen auch von vornherein den Erfolg solcher Bemühungen äußerst wahrscheinlich. Wenn die Gastheorie einerseits so mannigfache Bestätigung gefunden hat, daß sie wohl als bewiesen gelten kann; wenn sich andererseits aus ihr fließende Sätze — wie der Entropiesatz und der Satz vom Temperaturgleichgewicht — für die gesamte Körperwelt ausnahmslos bestätigen, so gewinnen wir dadurch das sichere Vertrauen, daß bei festen Körpern ebenfalls den thermischen Vorgängen mechanische zugrunde liegen. Auch wird man nicht bald diese, bald jene Theorie heranziehen, sondern entsprechend der großen Allgemeinheit jener Er-

fahrungstatsachen sich nur der allgemeinsten mechanischen Prinzipien bedienen dürfen. Daher kann man in den Arbeiten von Gibbs<sup>1)</sup> keine müßigen Grübeleien sehen, sondern muß ihnen einen unbedingten Wahrheitswert zusprechen.

Es ist kaum möglich, einen grundlegenden Gedanken in diesen Fragen, eine fundamentale Formel zu finden, die nicht schon in dem Gibbsschen Werke enthalten wäre. So will die vorliegende Darstellung auch sachlich nichts Neues bringen, sondern nur den Zugang zu einer schon bekannten Theorie erleichtern.<sup>2)</sup>

In der Tat ist es keineswegs leicht, zu einer klaren Erfassung jener Lehre zu gelangen. Vor allem bietet der Begriff der Systemgesamtheit dem Verständnisse große Schwierigkeiten. Ein gegebenes System besitzt einen bestimmten Zustand; wir kennen ihn aber nicht, wissen vielmehr nur für jeden möglichen Zustand, wie wahrscheinlich es ist, daß der uns vorliegende Körper sich in ihm befindet. Diese Zustandswahrscheinlichkeiten sollen nun Entropie und Temperatur des Systems bestimmen. So aufgefaßt, scheint die Gibbssche Definition geradezu widersinnig. Wie soll eine dem Körper wirklich eignende Größe abhängen nicht von dem Zustand, den er hat, sondern den er möglicherweise haben könnte, und der Wahrscheinlichkeit, mit der er ihn haben könnte? Eine kleine Wendung führt jedoch wieder auf eine von vornherein mögliche Definition. Es wird eine Gesamtheit mathematisch *fingiert*, und für ihre Verteilung eine bis auf willkürliche Konstanten definierte Funktion angenommen, deren Konstanten aber so zu wählen sind, daß die mittlere Energie der fingierten Gesamtheit gleich der wirklich gegebenen ist. Mittels der so sich bestimmenden Konstanten der Funktion gewinnt man nun eine Definition von Temperatur und Entropie des reellen Körpers.<sup>3)</sup> Dann

1) J. W. Gibbs, *Elementary principles of statistical mechanics*. New-York 1902, Deutsch von Zermelo: *Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik*. Leipzig 1905. Beim Zitieren der Seitenzahlen werden diejenigen der deutschen Ausgabe hier in Klammern gegeben werden.

2) Die vorliegende Arbeit kann vielleicht dazu dienen, einen ersten Überblick über die statistische Mechanik zu verschaffen. Wer sie in dieser Absicht liest, tut gut, §§ 7 und 8 zu überschlagen.

3) M. Planck, *Boltzmann-Festschrift* p. 117.

hängen im Grunde diese Funktionen doch von dem wirklichen Zustand des Körpers ab. Gegen dieses Verfahren läßt sich von vornherein nichts einwenden, indes scheint diese Begriffsbildung ziemlich künstlich und man wird es verstehen, wenn Planck Einfachheit und Sachgemäßheit in ihr vermißt.<sup>1)</sup>

Bedeutend einfacher ist es wohl, wenn man nur Zustände betrachtet, die wirklich vom Systeme angenommen werden. Man gelangt so zu der Gesamtheit aller vom Systeme zeitlich nach und nach durchlaufenen Phasen, zu der *Zeitgesamtheit*. Es ist das Verdienst von Einstein<sup>2)</sup>, von diesem physikalisch wertvollen Begriffe ausgegangen zu sein, den er jedoch nachher verläßt.<sup>3)</sup> Auch bei Gibbs kommt der Begriff *Zeitgesamtheit*<sup>4)</sup> vor, tritt aber etwas hinter dem der unabhängigen Systeme zurück.

Es soll hier nun der Versuch gemacht werden, die *Zeitgesamtheit* in den Vordergrund der Betrachtung zu rücken. Die einzelnen einer solchen Gesamtheit angehörigen Phasen werden aber natürlich dieselbe Energie besitzen. Also betrachten wir hier nur Gesamtheiten von Phasen gleicher Energie, sogenannte mikrokanonische Gesamtheiten, während Gibbs die kanonische bevorzugt. *Ziel dieser Arbeit ist somit anstatt von der unabhängigen Systemgesamtheit und der kanonischen, von der Zeitgesamtheit und der mikrokanonischen auszugehen.* Dennoch werden wir später von selbst dazu geführt werden, in den unabhängigen Systemgesamtheiten einen durchaus legitimen Begriff zu erblicken, der sich eigentlich nicht umgehen läßt. Doch das wird besser dann an seinem Orte ausgeführt werden.

Dagegen scheint es schwierig, wenn nicht ausgeschlossen, dem Begriffe der kanonischen Gesamtheit eine physikalische Bedeutung abzugewinnen. Zu ihren Gunsten ist angeführt worden, sie sei analytisch leichter zu behandeln als die mikrokanonische und könne, da sie sich schließlich von ihr doch nur wenig unterscheide, jene ersetzen.<sup>5)</sup> Es ist auch klar,

1) l. c. p. 121.

2) A. Einstein, Ann. d. Phys. 9. p. 417. 1902; 11. p. 170. 1903; 14. p. 359. 1904. Im folgenden stets als I, II, III zitiert.

3) Indem er kanonische Gesamtheiten betrachtet (vgl. später) vgl. II p. 131 „welche Annahme nur formale Bedeutung hat“.

4) J. W. Gibbs, p. 169 (174); p. 180 (185).

5) H. A. Lorentz, Gesammelte Abhandlungen 1. p. 286 u. ff.; Atti del 4. Congr. dei Mat. Roma 1. p. 152. 1908.

warum die kanonische Gesamtheit einfacher scheint. Hier liegt derselbe Grund vor, aus dem ein Raumelement eine einfachere Invariante ist als ein Flächendifferential. Es soll nun aber gezeigt werden, daß sich die Sätze über mikrokanonische Gesamtheiten doch ebenso einfach ableiten lassen wie diejenigen über kanonische. Das Hilfsmittel hierfür ist die polydimensionale Geometrie, von der ausgiebiger Gebrauch gemacht wird.

Wenn so der Übergang von der approximativen zur strengen Behandlung keine erhöhten mathematischen Schwierigkeiten bedingt, wird er andererseits durch die Bedürfnisse der Theorie geradezu gefordert. Eine kanonische Gesamtheit kann zwar im Grenzfall eine mikrokanonische liefern und sie somit ersetzen; in der mikrokanonischen Gesamtheit findet sich dann die Verteilung der Phasen über die Energiefläche wieder, wie sie in der kanonischen geherrscht hat; dagegen das Gesetz für den Abfall mit der Energie (also senkrecht zu den Energieflächen) ist durch den Grenzübergang herausgefallen. Dieses Gesetz bestimmt aber bei den kanonischen Gesamtheiten der „Modul“, dem mir daher keine physikalische Bedeutung zu entsprechen scheint.<sup>1)</sup>

Diese Erwägungen beeinflussen nun auch den Standpunkt, den wir in bezug auf die Theorie der unabhängigen Gesamtheiten einnehmen. Gestützt auf sie findet Gibbs für die Entropievermehrung eine Erklärung. Nun halte ich zwar die gegen diese bisher erhobenen Einwände<sup>2)</sup> für unberechtigt; bedenklieh erscheint mir aber, daß, um den Gibbsschen Ausdruck wirklich als Entropie nachzuweisen, als die Temperatur der Modul gelten muß, in dem ich keinen physikalischen Begriff erblicken kann. Daher halte ich die ebenfalls von Gibbs herührende Theorie der mikrokanonischen Zeitgesamtheit für vollendeter.<sup>3)</sup>

Jedenfalls dürfte es wünschenswert sein, einmal eine Darstellung zu geben, die mit der Vorstellung der Zeitgesamtheit beginnt und vor allem ausschließlich die mikrokanonische

(1) Solange es sich nämlich um vollständige Systeme handelt, vgl. die Einsteinschen Arbeiten.

2) Vgl. p. 234, Anm. 5.

3) Doch scheint es mir nicht ausgeschlossen, daß sich die erwähnte Lücke ausfüllen lassen wird.

Gesamtheit benutzt. Das war der erste Gesichtspunkt für die vorliegende Arbeit. Zweitens sollen hier die Mittel gegeben werden, um in nachfolgenden Untersuchungen das den Theorien von Boltzmann, Gibbs und Einstein Gemeinsame herauszuheben und zu zeigen, daß sie im Grunde denselben Inhalt haben. Dieser Nachweis wird sich führen lassen, sobald man einige Annahmen über den Verlauf gewisser für die Körper charakteristische Funktionen einführt, Voraussetzungen, die sich nicht auf ihren analytischen Bau beziehen, sondern nur auf ihr Verhalten im Maximum. Es läßt sich leicht zeigen, daß diese Forderungen von den idealen Gasen erfüllt werden. Auf Grund solcher Voraussetzungen ergibt sich nun aber auch außerdem für die Gültigkeit des Satzes vom Wärmegleichgewicht ein strenger Beweis, der, wie das Gibbssche Werk zeigt, ohne solche Annahmen nicht geführt werden kann. Endlich sollen von schon bekannten Sätzen unter Heranziehung der polydimensionalen Geometrie einfachere Ableitungen gegeben werden.

### I. Teil.

#### Thermische Vorgänge.

(Der Satz vom Wärmegleichgewicht.)

#### § 1. Mechanische Grundlagen.<sup>1)</sup>

Wir nehmen an, daß manche Körper auch mit Rücksicht auf ihr thermisches Verhalten als rein mechanische Systeme betrachtet werden können und beschränken auf diese unsere Untersuchung. Schon die kinetische Gastheorie zeigt, daß ein und demselben sichtbaren Zustande viele durch nicht beobachtbare Unterschiede abweichende Molekularzustände entsprechen. Diese, wollen wir annehmen, werden der Reihe nach durchlaufen. Dann gehört zu jedem sichtbaren Zustand eine Folge wahrer Zustände, eine Zustandsreihe. Durch äußere Einflüsse — z. B. Zuführung von Wärme — können der sichtbare Zustand und die Zustandsreihe geändert werden. Aber trotzdem werden noch die mechanischen Gesetze, nach denen sich die einzelnen Zustände der Reihe folgen, dieselben sein.

1) J. W. Gibbs, § 1. — Dieser Paragraph bringt nichts Neues, sondern er enthält nur eine Erinnerung an längst bekannte Sätze. Dennoch dürfte er als Exposition für das Folgende von Nutzen sein.

Wir sagen in diesem Falle, der Mechanismus sei der gleiche geblieben. Dieser kann erst durch im eigentlichen Sinne mechanischer Eingriffe verwandelt werden, z. B. wenn es sich um ein Gas handelt, durch Änderung seines Volumens<sup>1)</sup>, und dann sagen wir, das System besitze jetzt einen anderen Mechanismus oder auch, indem wir das Wort Mechanismus nicht nur auf die Eigenschaften der Systeme, sondern auf diese selbst anwenden, es liege jetzt ein anderer Mechanismus vor. Es sind also dreierlei Änderungen zu betrachten:

1. Änderungen der wahren mechanischen Zustände, welche Änderungen zusammen einer Zustandsreihe angehören.

2. Änderungen der Zustandsreihe.

3. Änderungen des Mechanismus.

Der wahre mechanische Zustand des Systems wird durch seine generalisierten Koordinaten  $q_1, q_2, \dots q_n$  und durch die generalisierten Geschwindigkeiten  $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots \dot{q}_n$  bestimmt. Von ihnen ist die Energie  $\varepsilon$  eine Funktion. Den Differentialquotienten

$$(1) \quad p_n = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot{q}_n}$$

bezeichnen wir als den Impuls und können und wollen von jetzt ab den Zustand des Systems durch die  $2n$  Zustandsvariablen  $q_1, q_2, \dots q_n, p_1, p_2, \dots p_n$  bestimmen. Den Begriff der Größen  $q_1 \dots p_n$  bezeichnet man als Phase; mit der Phase ist auch die Energie gegeben, d. h.  $\varepsilon$  ist eine Funktion der  $q_1 \dots p_n$ .

Mit Rücksicht auf das Verhalten der Energie  $\varepsilon$  gegenüber können wir von vornherein drei verschiedene Arten von Änderungen unterscheiden:

1.  $q$  und  $p$  ändern sich, doch bleibt dabei  $\varepsilon$  konstant.

2.  $\varepsilon$  ändert sich, doch bleibt dabei  $\varepsilon$  dieselbe Funktion der  $q$  und  $p$ .

3.  $\varepsilon$  wird eine andere Funktion der  $q$  und  $p$ .

1) Sobald man aber den Stempel und seine potentielle Energie zum System rechnet, bedeutet seine Verschiebung keine Änderung des Mechanismus. Denn in diesem Falle wird durch sie keine neue Verknüpfung zwischen den Teilen, sondern nur eine andere Konfiguration der Teile selbst geschaffen. Hier wie in allen Fällen ist der Begriff: Gleichheit des Mechanismus ein relativer (vgl. § 11).

Diese drei Fälle entsprechen nun den drei eben aufgeführten:

1. *Sich selbst überlassen* wird das System fortwährend andere Werte  $q$  und  $p$  annehmen, d. h. fortwährend andere Phasen durchlaufen. Trotzdem wird nach dem Energiesatze die Größe  $\varepsilon$  erhalten bleiben. *Jede dieser Phasen ist durch die Größen  $q$  und  $p$  charakterisiert.* Die so durchlaufenen Phasen gleicher Energie sollen eine Phasenmannigfaltigkeit oder Phasenfläche heißen.

2. Durch *äußere* Einflüsse, nämlich Wärmezufuhr, kann man, ohne an die mechanischen Verknüpfungen zu rühren, eine neue Phasenmannigfaltigkeit, eine andere Energie und damit einen neuen sichtbaren Zustand schaffen.<sup>1)</sup> *Jede Phasenmannigfaltigkeit oder jeder sichtbare Zustand ist durch  $\varepsilon$  bestimmt.* Bei diesen Vorgängen hört also  $\varepsilon$  auf, konstant zu bleiben, aber  $\varepsilon(q, p)$  ist noch dieselbe Funktion.

3. Durch eigentlich mechanische Eingriffe kann man einen neuen Mechanismus hervorbringen.<sup>2)</sup> Dann wird  $\varepsilon(q, p)$  eine andere Funktion. Jeder Mechanismus ist durch die Funktion  $\varepsilon(q, p)$  charakterisiert.<sup>3)</sup>

Da sich alle Änderungen auf diejenigen der ersten Art zurückführen lassen<sup>4)</sup>, müssen wir zunächst für diese Gesetze haben. Nun gilt bekanntlich<sup>5)</sup>

$$(2) \quad \frac{\partial q_n}{\partial t} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_n}.$$

$$(3) \quad \frac{\partial p_n}{\partial t} = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_n}.$$

1) Es ist klar, daß verschiedenen Energien auch verschiedene sichtbare Zustände entsprechen. Umgekehrt wird, solange der Mechanismus derselbe ist, eine Änderung des sichtbaren Zustandes nur bei Änderung der Energie möglich sein. Daß durch die Energie auch die Phasenfläche gegeben ist, ist der Inhalt der im zweiten Paragraphen eingeführten Hypothese.

2) Hiervon handelt der zweite Teil. Es sei nochmals betont, daß die betrachteten Unterschiede nur relativer Art sind. Sobald die äußeren beeinflussenden Systeme mit in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden, gibt es nur Änderungen der ersten Art.

3) Daß durch Angabe der Funktion  $\varepsilon(q, p)$  die mechanischen Gesetze, also der Mechanismus bekannt ist, folgt aus Gleichung (2) u. (3).

4) § 10. Die Änderungen zweiter Art müssen allerdings zunächst einmal auf solche dritter Art zurückgeführt werden (§ 9).

5) z. B. J. W. Gibbs, § 1.



woraus folgt

$$(4) \quad \sum \frac{\partial}{\partial q_n} \frac{dq_n}{dt} + \frac{\partial}{\partial p_n} \frac{dp_n}{dt}.$$

Diese Gleichungen zeigen, daß die Veränderungen der ersten Art, die ein System erleidet, unabhängig von der Vorgeschichte sind.

Nun werden wir es zunächst mit den ersten beiden Veränderungsarten zu tun haben und demgemäß einen *festgegebenen Mechanismus* betrachten. Aber es werden uns im ersten Teile auch thermische Veränderungen beschäftigen und somit Veränderungen der zweiten Art.<sup>1)</sup> Es ist darum nicht zweckmäßig, die Betrachtung auf diejenigen Phasen zu beschränken, die ein und dieselbe Energie besitzen, vielmehr muß man alle möglichen Phasen verschiedener Energie und deren Wandlungen ins Auge fassen. Diese Betrachtungen bilden den Inhalt der *statistischen Mechanik*. Um aber die Sätze der statistischen Mechanik bequem zu veranschaulichen, bedürfen wir eines Hilfsmittels und finden es in der *Geometrie des  $n$ -dimensionalen Raumes*.

Wir denken uns einen  $2n = m$ -dimensionalen „Phasenraum“. Jeden Zustand des Systems stellen wir durch denjenigen Punkt dar, dessen  $m = 2n$  Koordinaten und Impulse die Werte  $q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n$  haben oder, wie wir auch schreiben wollen,  $x_1, x_2, \dots, x_m$ . Dann geht durch jeden Punkt des Phasenraumes eine Bahnkurve. Die durch einen Punkt gehende Bahnkurve ist unabhängig von der Vorgeschichte. Das heißt, führen Veränderungen erster und zweiter Art das System wieder zu derselben Phase, so wird auch die Reihe der weiter durchlaufenen Phasen die gleiche sein.

Denken wir uns ein  $m$ -dimensionales Gebiet  $g$  im Phasenraum. Wir wählen eine Zeit  $t$  und ordnen jedem Punkte  $x_1, x_2, \dots, x_m$  von  $g$  denjenigen Punkt  $x'_1, x'_2, \dots, x'_m$  zu, der zur Zeit  $t$  ein System darstellt, welches zur Zeit Null die Phase  $x_1, x_2, \dots, x_m$  besaß. Alle so entstehenden Punkte  $x'_1, x'_2, \dots, x'_m$  erfüllen ein  $m$ -dimensionales Gebiet  $g'$ . Wir fragen, wie sich die beiden Gebiete zueinander verhalten.

1) Um diese hervorzubringen, muß sogar vorübergehend eine Veränderung dritter Art vorgenommen werden.



Die Antwort gibt der Liouvillesche Satz. Nach Gleichung (4), die auch

$$(5) \quad \sum_1^n \frac{\partial \dot{x}_n}{\partial x_n} = 0$$

geschrieben werden kann, folgt durch die aus der Hydrodynamik geläufigen Schlußweisen, daß beide Gebiete gleich sind, daß

$$(6) \quad \int_g dx_1 dx_2 \dots dx_m = \int_{g'} dx_1' dx_2' \dots dx_m'.$$

ist.

## § 2. Die mikrokanonische Zeitgesamtheit.<sup>1)</sup>

Wir beschränken die Betrachtung auf solche Systeme, deren Koordinaten nicht über alle Grenzen wachsen. Ein solches muß nach einem von Poincaré<sup>2)</sup> und Zermelo<sup>3)</sup> bewiesenen Satze, nach einer endlichen Zeit einer schon einmal durchlaufenen Phase (höchstwahrscheinlich) sehr nahe kommen. Es werden also immer wieder dieselben Phasen angenommen, und zwar jede der überhaupt in Betracht kommenden mit einer ganz bestimmten Häufigkeit. Eine solche Gesamtheit von Phasen, die ein Mechanismus zyklisch durchlaufen kann, jede mit einer bestimmten Häufigkeit, heißt eine zum Mechanismus gehörende Zeitgesamtheit. Sie wird charakterisiert durch die Angabe der Häufigkeit ihrer Phasen. Zu einem Mechanismus gehören viele Zeitgesamtheiten.

Man pflegt noch andere Gesamtheiten zu betrachten. So denkt man sich eine nach einem bestimmten Prinzip zusammengestellte Menge voneinander unabhängiger Systeme, alle von gleichem Mechanismus, und verfolgt ihr weiteres Schicksal. Derartige Mengen können wir als *virtuelle Gesamtheiten* bezeichnen. Nun ist ohne weiteres klar, daß jeder Zeitgesamtheit eine virtuelle zugeordnet werden kann. Wir brauchen uns nur eine Menge von Systemen zu denken, und von jeder Phase so

1) A. Einstein, I, § 2; II, § 2. Vgl. auch J. W. Gibbs, Kap. 10, p. 169 (174), p. 180 (185); L. Boltzmann, Gastheorie 2. p. 98.

2) H. Poincaré, Acta mathematica 13. p. 1—270. 1890.

3) E. Zermelo, Wied. Ann. 57. 1896.

viele, wie der Häufigkeit in der Zeitgesamtheit entspricht.<sup>1)</sup> Diese zugeordnete virtuelle Gesamtheit besitzt, wie unmittelbar einleuchtend, eine sehr bemerkenswerte Eigenschaft. Die Zahl der Systeme, denen eine bestimmte Phase zukommt, verändert sich nicht mit der Zeit. Wenn eine virtuelle Gesamtheit diese Eigenschaft besitzt, so wollen wir sie im *statistischen Gleichgewicht* befindlich nennen, und können daher sagen: *die einer Zeitgesamtheit entsprechende virtuelle Gesamtheit ist im statistischen Gleichgewicht.*

Man hat die virtuelle Gesamtheit zum Ausgangspunkt der kinetischen Betrachtungen machen wollen.<sup>2)</sup> Indes beziehen sich die meisten Formeln auf den Fall des statistischen Gleichgewichtes, also bedurfte man eines Satzes, demzufolge jede beliebige<sup>3)</sup> virtuelle Gesamtheit in eine statistische übergeht. Versuche, diesen Satz zu beweisen<sup>4)</sup>, haben mehrfachen, wie mir scheint, unberechtigten Widerspruch<sup>5)</sup> gefunden. Geht man dagegen von dem Begriff der Zeitgesamtheit aus, so ist dieser Satz entbehrlich; denn das beweisbare Theorem von der Wiederkehr der Phasen und der Bestimmtheit ihrer Häufigkeit leistet für die auf den Begriff der Zeitgesamtheit aufgebaute Theorie dasselbe, was der Satz vom statistischen Gleichgewicht in der Theorie der virtuellen Gesamtheit leisten sollte. Es bedeutet also eine erhebliche Vereinfachung, wenn man nach dem Vorgange Einsteins die Zeitgesamtheit an die Spitze der Betrachtungen stellt.

Doch das ist nicht das Entscheidende. Es ist zunächst nicht einzusehen, welche Beziehung eine virtuelle Gesamtheit

1) Wenn zu jedem sichtbaren Zustand eine und nur eine Zeitgesamtheit gehört (vgl. später), so erhält man die virtuelle Gesamtheit sehr einfach auf folgende Weise: Man nimmt eine große Anzahl von Körpern gleichen sichtbaren Zustandes. Nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung wird dann jede Phase so oft vertreten sein, wie ihrer Häufigkeit in der Zeitgesamtheit entspricht.

2) J. W. Gibbs, § 1.

3) Eine nicht im statistischen Gleichgewicht befindliche virtuelle Gesamtheit entspricht gar keiner Zeitgesamtheit.

4) J. W. Gibbs, Kap. 12; H. A. Lorentz, Gesammelte Abhandlungen p. 290.

5) E. Zermelo, Jahresbericht der deutsch. Mathematiker-Vereinigung 15. p. 238. 1906; P. u. T. Ehrenfest, Wiener Ber. 115. 1906.

zu dem einzelnen Körper, auf den es uns doch ankommt, haben könnte, es sei denn, daß sie eben das Abbild seiner Zeitgesamtheit ist. Daß der sichtbare Zustand von der Reihe der durchlaufenen Phasen abhängt, ist ohne weiteres verständlich; daß er aber durch die Häufigkeit der Phasen bestimmt werden kann, die nicht von dem betrachteten Systeme, sondern irgendwelchen adjungierten angenommen werden kann, scheint zunächst widersinnig. Darum wird es das Verständnis erleichtern, wenn wir mit der Zeitgesamtheit beginnen. Später werden wir sehen, daß die virtuelle Gesamtheit doch wohl unentbehrlich ist und das Arbeiten mit ihr einen wirklichen physikalischen Sinn besitzt.

Damit hängt wieder zusammen, daß alle Phasen unserer Gesamtheit dieselbe Energie besitzen. Bezeichnen wir den Wert der Energie mit  $\varepsilon^*$ , so befriedigen also alle Punkte der Bahn die Gleichung

$$(7) \quad \varepsilon(q_1, q_2 \dots q_n, p_1, p_2 \dots p_n) = \varepsilon^*,$$

d. h. sie befindet sich auf einer  $2n-1$ -dimensionalen Fläche des  $2n$ -dimensionalen Raumes. Diese Fläche heiße kurz die Fläche  $\varepsilon = \varepsilon^*$ , oder noch kürzer die  $\varepsilon^*$ -Fläche. Bei der großen Verwickeltheit des Systems ist es ohne weiteres plausibel anzunehmen, daß die Kurve der Bahn in mannigfacher Verschlingung ganze Flächenstücke nahezu vollkommen beschreibt und ein ähnliches Verhalten zeigt wie die bekannte Peano'sche Kurve.<sup>1)</sup> Durch die Zeitgesamtheit wird also ein Teil der Fläche  $\varepsilon = \varepsilon^*$  erfüllt. Nun sind Flächen der mathematischen Analyse schwerer zugänglich als Räume; ist doch auch der Anodruck des Volumendifferentials bei weitem einfacher als der des Flächendifferentials. Daher wird eine über den Raum verteilte Gesamtheit einfacher sein als eine Flächengesamtheit. Gibbs hat solche kanonische Raumgesamtheiten in seiner Darstellung bevorzugt. Aber mit ihr läßt sich kein physikalischer Sinn verbinden. Man hat gesagt, daß es sich nur um einen analytischen Kunstgriff handelt.<sup>2)</sup> Da näm-

1) Die Peano'sche Kurve geht exakt durch jeden Punkt der Fläche; die hier betrachtete kommt jedem Punkte beliebig nahe.

2) H. A. Lorentz, Ges. Abh. p. 286 u. 287, Atti del 4. Congr. dei Mat. Roma 1. p. 152. 1908.

lich die kanonischen Gesamtheiten sich nur wenig von den flächenhaft angeordneten unterscheiden und sie aus dem angegebenen Grunde leichter zu handhaben seien, so könnte man sich jener bedienen, um für diese Gesetze abzuleiten. Wir werden sehen, daß wir einer solchen Methode nicht bedürfen und durch geometrische Betrachtungen unmittelbar für Flächengesamtheiten geltende Gesetze abzuleiten imstande sind.

Es ist zweckmäßig, eine vereinfachende Hypothese einzuführen. Unsere Zeitgesamtheit — mußten wir annehmen — erfüllt einen Teil der  $\varepsilon^*$ -Fläche. Mit Einstein<sup>1)</sup> machen wir nun die Voraussetzung, daß sie die ganze Fläche  $\varepsilon = \varepsilon^*$  bedeckt. Das ist eine Hypothese, der wir eigentlich erst im zweiten Teile unserer Untersuchungen bedürfen würden, die wir aber schon hier einführen mögen, um mit bestimmten Vorstellungen zu arbeiten. Das System durchläuft also fortwährend alle Phasen der Fläche  $\varepsilon = \varepsilon^*$ . Daher ist die Zeitgesamtheit durch  $\varepsilon^*$  völlig bestimmt. Ferner ist natürlich durch den sichtbaren Zustand  $\varepsilon^*$  gegeben und umgekehrt wird, wenn alle äußeren mechanischen Koordinaten festgelegt sind, durch  $\varepsilon^*$  der sichtbare Zustand bestimmt sein. Es entsprechen sich also sichtbarer Zustand, Energie und Phasenfläche.

Zur völligen Kenntnis der Gesamtheit müssen wir wissen, welche Häufigkeit jedem Punkte der Fläche  $\varepsilon = \varepsilon^*$  entspricht. Definieren wir also zunächst genau den Begriff der *Häufigkeit* oder *Wahrscheinlichkeit*. Sei  $do$  ein Element der Fläche  $\varepsilon = \varepsilon^*$ , das den zu untersuchenden Punkt umgibt. Wir betrachten das System eine sehr große Zeit  $T$  hindurch. Alle Zeitstrecken innerhalb von  $T$ , während deren das System eine in  $do$  befindliche Phase annimmt, mögen zusammengerechnet den Wert ergeben. Dann soll

$$(8) \quad w \cdot do = \frac{\tau}{T}$$

als Wahrscheinlichkeit für die Annahme einer Phase im betrachteten Flächenelement gelten.<sup>2)</sup> Eine andere damit überein-

1) A. Einstein, II, § 1.

2) A. Einstein, II, p. 172.

stimmende Definition lautet so: Wir betrachten das System zu  $n$  verschiedenen Zeitpunkten, in  $n$  derselben wird es sich in  $do$  befinden, dann wird wieder

$$(8) \quad w do = \frac{n}{\mathfrak{N}}$$

sein.

Endlich kann man  $Z$  Systeme betrachten, die alle den gleichen sichtbaren Zustand haben.<sup>1)</sup> Befinden sich zu einer beliebigen Zeit ihrer  $z$  in einer Phase innerhalb  $do$ , so ist auch

$$(8'') \quad w do = \frac{z}{Z}.$$

Es ist leicht,  $w$  zu ermitteln. Betrachten wir Systeme in allen möglichen Phasen und seien  $do_1$  und  $do_2$  (Fig. 1) zwei ineinander übergehende Elemente der Fläche  $\varepsilon = \varepsilon^*$ , d. h. mögen sich nach einer bestimmten Zeit in  $do_2$  alle und nur solche Systeme befinden, die anfangs in  $do_1$  waren. Dann wird unser System ebensooft  $do_2$  wie  $do_1$  durchlaufen, d. h. es wird

$$(9) \quad w_1 \cdot do_1 = w_2 \cdot do_2$$

sein. Denken wir uns jetzt die der  $\varepsilon^*$ -Fläche benachbarte

Fläche  $\varepsilon = \varepsilon^* + \delta\varepsilon^*$ , wo  $\delta\varepsilon^*$  eine kleine Größe ist. Sei  $do_1$  ein Flächenelement von  $\varepsilon = \varepsilon^* + \delta\varepsilon^*$  in der Nähe von  $do_1$  und möge sich in der Zeit, in der  $do_1$  in  $do_2$  übergeht,  $do_1'$  in  $do_2'$  verwandeln. Dann geht der schiefe Zylinder  $do_1 do_2$  in  $do_1' do_2'$  über und daher ist, unter  $dv_1$  bzw.  $dv_2$  der senkrechte Abstand der beiden Flächen an der Stelle  $do_1$  bzw.  $do_2$  verstanden, nach dem Liouvilleschen Satze (6):

$$do_1 dv_1 = do_2 dv_2$$

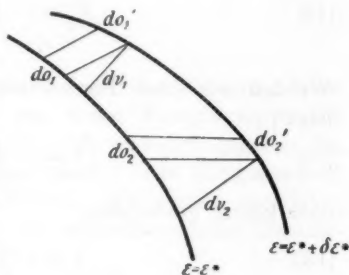


Fig. 1.

1)  $w$  ist eine Funktion der  $q$  und  $p$ , die nicht allein vom Mechanismus, sondern auch vom sichtbaren Zustande der Fläche  $\varepsilon = \varepsilon^*$  abhängt.

oder

$$(10) \quad d\alpha_1 \left( \frac{d\nu}{d\varepsilon} \right)_1 = d\alpha_2 \left( \frac{d\nu}{d\varepsilon} \right)_2.$$

Mit (9) verbunden liefert diese Gleichung die Proportion

$$w_1 : \left( \frac{d\nu}{d\varepsilon} \right)_1 = w_2 : \left( \frac{d\nu}{d\varepsilon} \right)_2.$$

Es ist also allgemein:

$$(11) \quad w = C \frac{d\nu}{d\varepsilon},$$

wo  $C$  eine vom Mechanismus und  $\varepsilon^*$  abhängende Konstante ist.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Phase des Systems einem Gebiete  $g$  angehört, ist daher

$$(12) \quad W_g = C \cdot \int_g d\alpha \frac{d\nu}{d\varepsilon}.$$

Wenden wir diese Formel auf die ganze  $\varepsilon^*$ -Fläche an, so folgt<sup>1)</sup>

$$(13) \quad 1 = C \cdot \int_{\varepsilon=\varepsilon^*} d\alpha \frac{d\nu}{d\varepsilon}$$

oder kürzer geschrieben

$$(13') \quad 1 = C \cdot \int_{\varepsilon^*} d\alpha \frac{d\nu}{d\varepsilon}.$$

Wenn man endlich mit Einstein<sup>2)</sup>

$$(14) \quad \omega(\varepsilon^*) = \int_{\varepsilon=\varepsilon^*} d\alpha \frac{d\nu}{d\varepsilon}$$

setzt, so ist nach (12) und (13)

$$(15) \quad w = \frac{1}{\omega} \frac{d\nu}{d\varepsilon}$$

1) Integrationen über  $2n - 1$ -fache Mannigfaltigkeiten sollen durch ein Integralzeichen, solche über  $2n$ -dimensionale durch zwei Integrale angedeutet werden.

2) A. Einstein, III, p. 365. Vgl. auch I, p. 176; II, p. 422.

und die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen einer in  $g$  befindlichen Phase beträgt

$$(16) \quad W_g = \frac{1}{\omega} \int_g \frac{d\nu}{d\varepsilon} d\omega. \quad 1)$$

Wir werden noch einen anderen Ausdruck für  $\omega$  gebrauchen. Setzt man nach Gibbs<sup>2)</sup> das Gesamtvolumen aller Phasen, deren Energie  $< \varepsilon^*$  ist  $= V(\varepsilon^*)$ , also

$$(17) \quad \int_{\varepsilon < \varepsilon^*} \int dx_1 \dots dx_m = V(\varepsilon^*),$$

wofür wir auch schreiben wollen

$$(17') \quad \int \int_{\varepsilon < \varepsilon^*} dx_1 \dots dx_m = V(\varepsilon^*),$$

so ist nach (14)

$$(18) \quad \omega = \frac{dV}{d\varepsilon^*}.$$

Eine Gesamtheit von Systemen gleicher Energie, deren Verteilung über alle Phasen von dieser Energie durch die Formeln (15) und (14), bzw. (15), (17) und (18) gegeben ist, heißt eine *mikrokanonische Gesamtheit*. Jede Zeitgesamtheit ist eine mikrokanonische Gesamtheit. Wir werden uns daher nur, wie schon erwähnt, mit den mikrokanonischen Gesamtheiten zu beschäftigen haben.<sup>3)</sup>

Ist  $u$  eine beliebige Funktion der Phase, so wird ein gegebenes System wegen seiner Wanderung im Phasenraume beständig andere Werte von  $u$  annehmen. Man kann nach

1) A. Einstein, l. c.

2) J. W. Gibbs, Formel 265.

3) Bei der Ableitung von (15) konnten wir uns nicht auf die Fläche beschränken, sondern mußten den Raum zu Hilfe nehmen. Insofern haben wir uns einer Raumgesamtheit bedient. Aber diese Ableitung einmal vorgenommen, werden wir dauernd auf der Fläche bleiben. Es werden bei diesem Verfahren, das der von Gibbs p. 116 (117) entwickelten Methode entspricht, keinerlei Voraussetzungen gemacht über die Abhängigkeit der Systemdichte von der Energie. Und diese Abhängigkeit wird nicht als für die Gesamtheit charakteristisch angesehen. So kann nicht von einer kanonischen Gesamtheit im eigentlichen Sinne die Rede sein.

dem zeitlichen Mittelwert  $\bar{u}$  von  $u$  fragen, der zugleich ein Mittelwert in der mikrokanonischen Gesamtheit ist und nach (16) durch

$$(19) \quad \bar{u} = \frac{1}{\omega} \int_{\varepsilon^*} u \cdot \frac{d\nu}{d\varepsilon} d\sigma$$

gegeben ist.<sup>1)</sup>

Manchmal ist eine andere Form der Gleichung bequemer. Man denke sich die der  $\varepsilon^*$ -Fläche unendlich benachbarte Fläche  $\varepsilon = \varepsilon^* + \delta\varepsilon^*$ . Dann ist

$$d\sigma \frac{d\nu}{d\varepsilon} \delta\varepsilon = d\sigma \delta\nu$$

der kleine Zylinder, der zwischen beiden Flächen liegt, und dessen Basis  $d\sigma$  ist. Daher ist auch

$$(20) \quad \bar{u} = \frac{1}{\omega \cdot \delta\varepsilon^*} \int_{\varepsilon^* < \varepsilon < \varepsilon^* + \delta\varepsilon^*} u dx_1 \dots dx_m$$

oder kürzer

$$(20') \quad \bar{u} = \frac{1}{\omega \cdot \delta\varepsilon^*} \int_{\varepsilon^*}^{\varepsilon^* + \delta\varepsilon^*} \int u \cdot dx_1 \dots dx_m,$$

wo die Integration zwischen beiden Flächen vorzunehmen ist.<sup>2)</sup>

### § 3. Mittelwert eines skalaren Produktes.

Von besonderer Wichtigkeit für die Thermodynamik ist die kinetische Energie, die wir nach Gibbs mit  $\varepsilon_p$  bezeichnen. Suchen wir ihren Mittelwert zu bestimmen. Da sie eine homogene quadratische Funktion der  $p$  ist, und da die potentielle Energie von dem  $p$  unabhängig ist, so gilt

$$(21) \quad \varepsilon_p = \frac{1}{2} \sum_1^n p_n \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_n}.$$

1) J. W. Gibbs, Formel 374.

2) A. Einstein, I, p. 420; II, p. 174.  $u$  ist nur auf der Fläche definiert, kann aber zwischen den Flächen beliebig als stetige Fortsetzung gewählt werden.



Wir haben uns also mit dem Mittelwerte von

$$\sum_1^n p_n \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_n}$$

zu beschäftigen. Wir verallgemeinern nun die Fragestellung und werden so zu der allgemeinen Aufgabe geführt: Die  $m$  Zustandsvariablen  $x_1, x_2, \dots, x_m$  mögen in zwei Gruppen geteilt werden:  $y_1, y_2, \dots, y_s$  und  $z_1, z_2, \dots, z_\sigma$ , wo  $s + \sigma = m$  ist. Gesucht wird der Mittelwert

$$\sum_1^s y_n \frac{\partial \varepsilon}{\partial y_n}.$$

Dieser Aufgabe lassen wir eine spezielle vorausgehen. Erstens bestimmen wir

$$(22) \quad H = \sum_1^m x_n \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_n},$$

einen Ausdruck, der sämtliche Zustandsvariablen enthält und für den nach (19) die Beziehungen

$$(23) \quad H = \frac{1}{\omega} h,$$

$$(24) \quad h = \int \frac{d\omega}{d\varepsilon} \sum_1^m x_n \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_n}$$

gelten.

Hier können wir nun die Symbolik der Vektorrechnung anwenden. Wir verstehen unter  $\nabla \varphi$  einen Vektor im  $m$ -dimensionalen Raume mit dem Komponenten  $\partial \varphi / \partial x_n$ , unter  $r$  einen Vektor mit den Komponenten  $x_n$  (also den vom Ursprung zum Feldpunkt gezogenen Strahl); wir deuten den absoluten Betrag durch Striche und die skalare Multiplikation durch Klammern an. Dann gewinnt (24) die Form:

$$(25) \quad h = \int_{\varepsilon=\varepsilon^*} \frac{d\omega}{|\nabla \varepsilon|} (r, \nabla \varepsilon).$$

Nun ist aber  $\nabla \varepsilon / |\nabla \varepsilon|$  ein Vektor vom Betrage 1 und einer Richtung senkrecht zum Flächenelement  $d\omega$ . Bezeichnet man ihn mit  $e_\nu$ , so hat man

$$h = \int_{\varepsilon^*} d\omega (r, e_\nu)$$

oder kürzer:

$$(26) \quad h = \int_{\varepsilon^*} d\sigma r.$$

Dies Integral kann nun nach dem Gauss'schen Satz in ein „Volumenintegral“ verwandelt werden, das über dem von der  $\varepsilon^*$ -Fläche umschlossenen Raum zu erstrecken ist. Bezeichnet  $d\tau$  das „Volumenelement“, so folgt aus (26):

$$h = \int_{\varepsilon < \varepsilon^*} (\operatorname{div} r) d\tau.$$

Da aber

$$\operatorname{div} r = m$$

ist, bekommt man nach (17)

$$(27) \quad h = m \cdot V.$$

Es ist also nach (22), (23) und (20) auch:

$$(28) \quad \frac{1}{\delta \varepsilon^*} \int_{\varepsilon^*}^{\varepsilon^* + \delta \varepsilon^*} \int \left( \sum_1^m x_\kappa \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_\kappa} \right) dx_1 \dots dx_m = m V$$

und

$$(29) \quad H = \frac{h}{\omega} = \frac{\sum_1^m x_\kappa \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_\kappa}}{\omega} = m \frac{V}{\omega}.$$

Berechnen wir jetzt

$$(30) \quad \hat{H} = \frac{\sum_1^s y_\kappa \frac{\partial \varepsilon}{\partial y_\kappa}}{\omega}.$$

Denken wir uns wieder die beiden benachbarten Flächen  $\varepsilon = \varepsilon^*$  und  $\varepsilon = \varepsilon^* + \delta \varepsilon^*$ , so ist nach (20)

$$(31) \quad \begin{cases} \hat{H} = \frac{\hat{h}}{\omega}, \\ \hat{h} = \frac{1}{\delta \varepsilon^*} \int_{\varepsilon^* < \varepsilon < \varepsilon^* + \delta \varepsilon^*} \int \left( \sum_1^s y_\kappa \frac{\partial \varepsilon}{\partial y_\kappa} \right) dy_1 \dots dy_s dz_1 \dots dz_r. \end{cases}$$

Wir wollen jetzt eine feste Variabelkombination der  $z$  betrachten und für sie einen bestimmten Spielraum  $dz_1, dz_2, \dots, dz_r$  zulassen. Dieser sei so gewählt, daß bei allen noch möglichen Schwankungen  $\varepsilon$  um eine gegen  $\delta \varepsilon^*$  kleine Größe

variiert. Den Beitrag, den wir unter diesen Einschränkungen zum Integral (31) erhalten, bezeichnen wir mit  $d\hat{h}_z$ ; dann ist

$$(32) \quad d\hat{h}_z = dz_1 \dots dz_\sigma \frac{1}{\delta \varepsilon^*} \int_{\varepsilon^*}^{\varepsilon^* + \delta \varepsilon^*} \int_1^s \left( \sum_{\kappa} y_{\kappa} \frac{\partial \varepsilon}{\partial y_{\kappa}} \right) dy_1 \dots dy_s.$$

Dabei sind alle diejenigen  $y$  zulässig, die — immer bei unserer speziellen Wahl der  $z$  — ein  $\varepsilon$  zwischen  $\varepsilon^*$  und  $\varepsilon^* + \delta \varepsilon^*$  liefern. Nach (28) ist aber

$$\frac{1}{\delta \varepsilon^*} \int_{\varepsilon^*}^{\varepsilon^* + \delta \varepsilon^*} \int_1^s \left( \sum_{\kappa} y_{\kappa} \frac{\partial \varepsilon}{\partial y_{\kappa}} \right) dy_1 \dots dy_s = s \int_{\varepsilon < \varepsilon^*} \int dy_1 \dots dy_s,$$

also

$$d\hat{h}_z = s dz_1 \dots dz_\sigma \int_{\varepsilon < \varepsilon^*} \int dy_1 \dots dy_s.$$

Indem wir alle möglichen Kombinationen der  $z$  in Betracht ziehen, bekommen wir

$$\hat{h} = s \int dz_1 \dots dz_\sigma \int dy_1 \dots dy_s,$$

also

$$(33) \quad \hat{H} = \frac{s V}{\omega},$$

oder ausführlicher:

$$(34) \quad \sum_1^s y_{\kappa} \frac{\partial \varepsilon}{\partial y_{\kappa}} = \frac{s \cdot V}{\omega}. \quad 1)$$

#### § 4. Kinetische Energie und Temperatur.

Zweck unserer Entwicklungen war, einen Ausdruck für den Mittelwert der kinetischen Energie zu gewinnen. Dieser ist nach (21)

$$(35) \quad \bar{\varepsilon}_p = \frac{1}{2} \sum_{\kappa} p_{\kappa} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_{\kappa}},$$

1) Wir haben hier, indem wir uns dem Beweisgang von Einstein anschlossen, zum Raume übergehen müssen. Man kann das vermeiden, braucht aber dann Sätze aus der Geometrie des  $n$  dimensionalen Raumes, die wegen ihrer Analogie mit der gewöhnlichen Geometrie zwar sofort einleuchtend sind, aber doch eines besonderen Beweises bedürfen.

also nach (34)

$$(36) \quad \bar{\varepsilon}_p = \frac{n}{2} \frac{V}{\omega}^1)$$

oder

$$(37) \quad \bar{\varepsilon}_p = \frac{n}{2} t,$$

wo

$$(38) \quad t = \frac{V}{\omega}$$

gesetzt ist. Nach (18) kann man (38) auch schreiben

$$(39) \quad \frac{1}{t} = \frac{d \ln V}{d \varepsilon^*}.$$

Der auf den Freiheitsgrad entfallende Anteil an der kinetischen Energie beträgt also

$$\frac{t}{2} = \frac{1}{2} \frac{V}{\omega}.$$

Setzen wir ferner:

$$(40) \quad W = - \sum_1^n q_n \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_n},$$

so ist nach (34) und (35)

$$(41) \quad \bar{W} + 2 \bar{\varepsilon}_p = 0.$$

Der Ausdruck  $W$  wird als Virial bezeichnet werden können; denn in dem Fall, daß sämtliche Punkte des Systems unbunden sind, und man sich Cartesischer Koordinaten bedient, stimmt (40) mit der in der Gastheorie so bezeichneten Größe überein und geht (41) in die von dort her bekannte Gleichung über.<sup>2)</sup> Ebenso gilt, wenn  $q_n$  eine beliebige Koordinate ist, nach (34) und (38)

$$(42) \quad q_n \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_n} = \frac{t}{2}.$$

Ein Gemisch zweier Gase kann als ein einziges System betrachtet werden. Sind  $q_h$  und  $q_k$  die Koordinaten eines Moleküles des ersten und zweiten Gases, so ist nach (42)

$$(43) \quad q_h \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_h} = q_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k}.$$

1) J. W. Gibbs, Formel (377).

2) L. Boltzmann, Gastheorie 2. p. 142.

Also ist  
werden i  
in beide  
Wir

(37)

beschäft  
der kin  
zweitens  
portiona  
oder ein  
kann ein  
(oder ein  
gleichen  
beobach  
Gastheo  
und Te  
aus de  
müssen  
weisen.

Da  
mechan  
rühren  
Systeme  
Die Ko  
diejenig  
nung is  
der Sur  
ordinate  
man il  
Es ist

(44)

Im  
System  
die kin

1)

2)

3)

Also ist — da als die  $q$  Cartesische Koordinaten gewählt werden können — die mittlere lebendige Kraft der Moleküle in beiden Gasarten einander gleich.<sup>1)</sup>

Wir wollen uns zunächst mit der Beziehung

$$(37) \quad \bar{\varepsilon}_p = \frac{n}{2} t$$

beschäftigen. Diese Gleichung sagt aus, daß der Mittelwert der kinetischen Energie erstens der Zahl der Freiheitsgrade, zweitens einer gewissen Funktion  $t$  der Gesamtenergie proportional ist. Dabei kann der Mittelwert  $\bar{\varepsilon}_p$  auf eine zeitliche oder eine virtuelle Gesamtheit bezogen werden; d. h. man kann ein und dasselbe System zu sehr vielen Zeitpunkten (oder eine Zeitlang) verfolgen oder eine Gesamtheit von Systemen gleichen sichtbaren Zustandes in einem bestimmten Zeitpunkt beobachten. Nun entspricht (37) ganz der aus der kinetischen Gastheorie bekannten Gleichung zwischen lebendiger Kraft und Temperatur. Wir erwarten also in der Funktion  $t$  die aus der Erfahrung bekannte Temperatur wiederzufinden, müssen aber erst die Richtigkeit dieser Vermutung nachweisen.

Dazu ist es nötig, den Begriff der thermischen Berührung mechanisch zu deuten. Nach Gibbs<sup>2)</sup> und Einstein<sup>3)</sup> berühren sich zwei Systeme  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$ , wenn sie zu einem Systeme  $\Sigma$  von folgendem Mechanismus vereinigt werden: Die Koordinaten von  $\Sigma$  sind die Koordinaten von  $\Sigma_1$  und diejenigen von  $\Sigma_2$ . Bis auf unendlich Kleines höherer Ordnung ist die Energie, die einer Phase von  $\Sigma$  zukommt, gleich der Summe der Energien  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$ , die bei den gleichen Koordinaten  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  zukämen, wenn sie frei wären (und man ihnen auch im verbundenen Zustand beilegen kann). Es ist also:

$$(44) \quad \varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2.$$

Im unverbundenen Zustand würde das erste bzw. zweite System bei den Impulsen  $p_1, p_2, \dots p_s$  bzw.  $p_{s+1}, p_{s+2}, \dots p_{s+\sigma}$  die kinetische Energie

1) L. Boltzmann, Gastheorie 1. p. 51; 2. p. 100, 124.

2) J. W. Gibbs, p. 121. (122).

3) A. Einstein, I, p. 420; II, p. 174.

$$\frac{1}{2} \sum_1^s \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial p_n} p_n \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{2} \sum_1^s \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial p_{n+s}} p_{n+s}$$

besitzen. Diese kinetische Energie legen wir ihnen auch als Teilsysteme bei. Es ist also

$$\varepsilon_{p1} = \frac{1}{2} \sum_1^s p_n \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial p_n},$$

das ist aber nach (44)

$$(45) \quad \begin{cases} \varepsilon_{p1} = \frac{1}{2} \sum_1^s p_n \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_n}, \\ \varepsilon_{p2} = \frac{1}{2} \sum_1^s p_{n+s} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_{n+s}}. \end{cases}$$

Hieraus folgt nach (34) und (38):

$$(46) \quad \varepsilon_{p1} + \varepsilon_{p2} = \varepsilon_p,$$

$$(47) \quad \begin{cases} \overline{\varepsilon_{p1}} = \frac{s}{2} t, \\ \overline{\varepsilon_{p2}} = \frac{\sigma}{2} t. \end{cases}$$

*Auch für jedes Teilsystem beträgt also die kinetische Energie pro Freiheitsgrad  $t/2$ .*

Könnten wir daher beweisen, daß durch die Vereinigung zweier Systeme von gleichem  $t$  ein System von eben diesem  $t$  hervorgeht, so wäre damit zugleich gezeigt, daß beide Teilsysteme nach der Vereinigung dieselbe mittlere lebendige Kraft wie vorher besitzen (weil die Zahl der Freiheitsgrade gleich bleibt) und es wäre wahrscheinlich gemacht, daß durch eine solche Verbindung auch der sichtbare Zustand sich nicht ändert.

Aber aus dem eben vermuteten Satze folgt unmittelbar etwas sehr Wichtiges über den sichtbaren Zustand. Wir können uns nämlich ein ideales Gas von einer gegen die gewöhnlich zu betrachtenden Körper äußerst geringen Größe denken, das unter konstantem Drucke steht. Tritt es mit einem gewöhnlichen Körper in Berührung, so wird wegen der Kleinheit des Gases das vereinigte System die Größe erhalten, die früher

in dem  
sich im  
später  
dem g  
macher  
voraus  
und mi  
vor de  
nicht g

Es  
satz) al  
haben,  
stellen  
satz an  
beziehen  
beide d

W  
in Ber  
selbe t  
Funktio  
Körper  
Voraus  
gehend  
Änderu  
weis d  
daher

E  
Was e  
itätsbew  
ihm se  
sucht e  
daß al  
rung i  
hervor

1)  
2)  
3)  
4)  
uprecher

in dem größeren Körper vorhanden war. Andererseits macht sich im Gase  $t$  durch den sichtbaren Zustand bemerkbar, wie später<sup>1)</sup> gezeigt wird. Das Gas dient also auch dazu, die dem größeren Körper zukommende Funktion  $t$  sichtbar zu machen und heißt daher Thermometer.<sup>2)</sup> Wenn also der eben vorausgesetzte Satz gelten würde, so würde es eine meßbare und mittelbar sichtbare Eigenschaft geben, die, in zwei Körpern vor der Berührung gleich vorhanden, durch die Berührung nicht geändert wird.

Es kommt also alles darauf an, den Satz (Vereinigungssatz) abzuleiten: *Wenn zwei Körper vor der Berührung gleiches  $t$  haben, so haben sie nach der Berührung noch dasselbe  $t$ .* Ihm stellen wir nun folgenden, nicht weniger wichtigen Trennungssatz an die Seite: *Wenn ein aus zwei sich berührenden Körpern bestehendes System in seine Bestandteile zerlegt wird, so erhalten beide dasselbe  $t$ , das früher der vereinigte Körper besaß.*

Werden jetzt zwei Körper von gleichem  $t$  vorübergehend in Berührung gebracht und wieder getrennt, so haben sie dasselbe  $t$  auch nach der Trennung. Da aber  $t$  eine eindeutige Funktion von  $t$  sein soll, wird auch die Energie in beiden Körpern dieselbe wie früher sein und desgleichen nach den Voraussetzungen des § 1 der sichtbare Zustand. Vorübergehende Berührung zwischen Körper mit gleichem  $t$  hat keine Änderung des sichtbaren Zustandes im Gefolge. Nach Beweis des Vereinigungssatzes und Trennungssatzes dürfen wir daher  $t$  als Temperatur bezeichnen.

Einstein<sup>3)</sup> versucht beide Sätze<sup>4)</sup> plausibel zu machen. Was er aber hier vorbringt, kann nicht einmal als Plausibilitätsbeweis gelten, sondern bedeutet einen Verzicht auf die von ihm selbst zugrunde gelegten Prinzipien. Den Trennungssatz sucht er zu beweisen, indem er es für wahrscheinlich erklärt, daß allmähliche Zerlegung eines Körpers nur geringe Änderung in dem Zustand eines einen Teil berührenden Körpers hervorruft. Und doch bedeutet jede Teilung die Schaffung

1) § 10.

2) A. Einstein, I, p. 425; II, p. 176.

3) A. Einstein, I, p. 426; II, p. 177.

4) d. h. die Sätze, die in seiner Theorie den beiden obigen entsprechen.

eines neuen *Mechanismus* und es ist nicht einzusehen, welcher Zusammenhang zwischen den Zuständen vor und nach der Trennung in einem System bestehen sollte, das mit einem Teile des zerschnittenen Körpers verbunden ist.<sup>1)</sup> Ebenso wenig berechtigt ist es, die Gültigkeit des Vereinigungssatzes als eine logische Folge des Trennungssatzes aufzufassen, da die Prozesse, von denen beide handeln, umkehrbar seien.<sup>2)</sup> Daß der Trennungssatz und der Vereinigungssatz zunächst gar nichts miteinander zu tun haben, wird die folgende Betrachtung zeigen.

Wir fragen erstens, wie denn das Vereinigungsproblem eigentlich anzusetzen ist. Dabei gehen wir von der Anschauung aus, daß in jedem Körper  $t$  eine eindeutige Funktion  $t(\varepsilon)$  von  $\varepsilon$  ist, und ebenso  $\varepsilon$  eine eindeutige Funktion  $\varepsilon(t)$  von  $t$ . Besitzen die beiden Systeme  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  vor der Ver-

1) Das Thermometer besitzt nach Einstein eine bestimmte Zustandswahrscheinlichkeit, gegeben z. B. durch die Zeitgesamtheit der von ihm durchlaufenen Phasen. Dann wird aber diese Zustandswahrscheinlichkeit nicht durch die Phase in einem exakten Zeitpunkt gegeben sein, sondern von dem Verhalten des Körpers in einem Zeitintervall abhängen. Selbst wenn daher durch die Lostrennung die Phase nicht geändert wird und sich die späteren Phasen stetig den vorhergehenden anreihen, kann doch die *Phasengesamtheit* plötzlich anders werden (vgl.

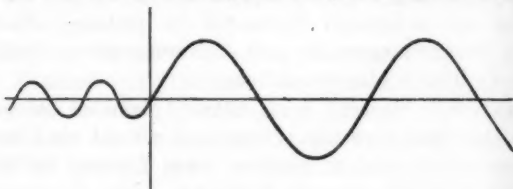


Fig. 2.

die Fig. 2; man denke etwa an ein Metronom, dessen Laufgewicht plötzlich verschoben wird).

Einstein denkt sich die Trennung allmählich. Die beiden getrennten Systeme können indes nicht als einheitlicher Mechanismus gelten, da sie der von Einstein selbst (II, § 1 Schlußsatz) ausgesprochenen Bedingung widersprechen. Also wird der Mechanismus nicht allmählich verwandelt, sondern im Moment der völligen Trennung treten plötzlich zwei neue Mechanismen an Stelle des einen auf.

2) A. Einstein, I, p. 426.



einigung die gleiche Temperatur  $t'$ , so haben sie zusammen die Energie  $\varepsilon_1(t') + \varepsilon_2(t')$ . Bezeichnet daher  $t_{12}(\varepsilon)$  die Temperatur im zusammengesetzten System  $\Sigma$  als Funktion seiner Energie, so ist die nach der Vereinigung herrschende Temperatur  $t''$  gegeben durch

$$(48) \quad t'' = t_{12} \{ \varepsilon_1(t') + \varepsilon_2(t') \}.$$

Die Lösung des Problems  $t''$  aus  $t'$  zu berechnen, ist in Strenge *eindeutig* und führt zu einem Beweise des Vereinigungssatzes, falls die Gleichung

$$(49) \quad t' = t_{12} \{ \varepsilon_1(t') + \varepsilon_2(t') \} = t'$$

als richtig nachgewiesen werden kann.

Ganz anders der *Trennungssatz*. Die Energie des vereinigten Systems wird fortwährend zwischen beiden Teilen schwanken. Nach der Trennung behalten die Teilsysteme diejenige Energie, die sie zufällig im Augenblick der Trennung hatten. Daraus bestimmen sich dann ihre Temperaturen. Das Problem ist also in Strenge *nicht eindeutig*. Es kann von *einer* Temperatur des abgetrennten Körpers nicht die Rede sein, sondern man kann nur fragen, welche er am wahrscheinlichsten haben wird. Hieraus kann entnommen werden, daß zunächst die Vorgänge des Vereinigens und Trennens durchaus verschieden und Schlüsse von dem einen auf den andern unzulässig sind.

### § 5. Erster Beweisversuch des Satzes vom Wärmegleichgewicht.

Da wir im vorigen Paragraphen die thermische Berührung als Vereinigung zweier Teilsysteme zu einem neuen auffaßten, so müssen wir zunächst Formeln aufstellen, die  $V$  im zusammengesetzten System als Funktion  $V_{12}(\varepsilon)$  der Energie ausdrücken, sobald die entsprechenden Funktionen für die Teilsysteme bekannt sind. Wir wollen die additive Konstante, welche im allgemeinen in der Energiefunktion auftritt, so wählen, daß die kleinste mit einem Mechanismus vertretene Energie den Wert Null besitzt, daß also aus Stetigkeitsgründen

$$(50) \quad V(0) = 0$$

ist, dann liefert die Definition von  $V$  sofort die Gleichungen<sup>1)</sup>

$$(51) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } V_{12}(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \omega_1(\alpha) V_2(\varepsilon - \alpha) d\alpha, \\ \text{b) } V_{12}(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \omega_1(\varepsilon - \alpha) V_2(\alpha) d\alpha, \\ \text{c) } V_{12}(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon V_1(\alpha) \omega_2(\varepsilon - \alpha) d\alpha, \\ \text{d) } V_{12}(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon V_1(\varepsilon - \alpha) \omega_2(\alpha) d\alpha, \end{array} \right.$$

die durch Änderung der Bezeichnung und durch partielle Integration unter Benutzung von (18) und (51) ineinander übergeführt werden können. Durch Differentiation und Anwendung eben dieser Gleichungen ergibt sich:

$$(52) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } \omega_{12} = \int_0^\varepsilon \omega_1(\varepsilon - \alpha) \omega_2(\alpha) d\alpha, \\ \text{b) } \omega_{12} = \int_0^\varepsilon \omega_1(\alpha) \omega_2(\varepsilon - \alpha) d\alpha. \end{array} \right.$$

Bezeichnet  $t_1$  bzw.  $t_2$  die dem ersten bzw. zweiten Mechanismus zukommende Größe  $t$  als Funktion von  $\varepsilon_1$  bzw.  $\varepsilon_2$ , so hat man nach (38) und (51 b)

$$V_{12} = \int_0^\varepsilon V_1(\varepsilon - \alpha) V_2(\alpha) \frac{1}{t_1(\varepsilon - \alpha)} d\alpha$$

und nach (38) und (51 d)

$$V_{12} = \int_0^\varepsilon V_1(\varepsilon - \alpha) V_2(\alpha) \frac{1}{t_2(\alpha)} d\alpha.$$

Nimmt man das Mittel aus beiden Integralen, so folgt

$$(53) \quad V_{12} = \int_0^\varepsilon V_1(\varepsilon - \alpha) V_2(\alpha) \frac{t_1(\varepsilon - \alpha) + t_2(\alpha)}{2 t_1(\varepsilon - \alpha) t_2(\alpha)} d\alpha$$

1) J. W. Gibbs, l. c., Formel (315) und (316).

und nach (38) und (55)

$$(54) \quad \omega_{12} = \int_0^s V_1(s - \alpha) V_2(\alpha) \frac{1}{t_1(s - \alpha) t_2(\alpha)} d\alpha.$$

Diese Integrale können nun nicht allgemein ausgewertet werden, Indessen bemerken wir, daß die Funktion

$$(55) \quad f(\alpha) = V_1(s - \alpha) V_2(\alpha)$$

wegen (50) ein Maximum besitzt. Die Stelle, wo dieses eintritt, heiße  $\alpha_m$ .

Wir wollen nun annehmen, daß das Maximum außer-

ordentlich steil ist; d. h.  $f$  dividiert durch ihr Maximum  $M$  soll, sobald  $\alpha$  auch nur ein wenig  $\alpha_m$  überschreitet, auf einen außerordentlich geringen Betrag sinken, und daher soll  $\psi = f/M$  geometrisch eine Kurve von der in Fig. 3 dargestellten Art ergeben. Dann wird es erlaubt sein, in (53) und (54)

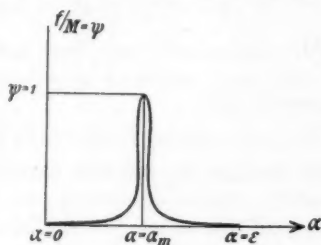


Fig. 3.

in den von  $t$  abhängigen Faktoren  $\alpha$  durch  $\alpha_m$  zu ersetzen. Man kann nämlich, unter  $\varrho$  den Faktor

$$\varrho = \frac{t_1(s - \alpha) + t_2(\alpha)}{2 t_1(s - \alpha) t_2(\alpha)}$$

verstanden, setzen

$$V_{12} = M \cdot \int_0^s \frac{f}{M} \varrho d\alpha.$$

Da aber  $f/M$  nur bei  $\alpha_m$  wesentlich von Null verschieden ist, kann gesetzt werden

$$(56) \quad V_{12} = M \cdot \int_0^s \frac{f(\alpha)}{M} \varrho(\alpha_m) d\alpha,$$

das ist aber

$$(57) \quad V_{12} = \varrho(\alpha_m) \int_0^s f(\alpha) d\alpha$$

oder

$$(58) \quad V_{12} = \frac{t_1(\varepsilon - \alpha_m) + t_2(\alpha_m)}{2 t_1(\varepsilon - \alpha_m) t_2(\alpha_m)} \int_0^\varepsilon V_1(\varepsilon - \alpha) V_2(\alpha) d\alpha.$$

Ebenso ist

$$(59) \quad \omega_{12} = \frac{1}{t_1(\varepsilon - \alpha_m) t_2(\alpha_m)} \int_0^\varepsilon V_1(\varepsilon - \alpha) V_2(\alpha) d\alpha.$$

Nun folgt aus (38)

$$(60) \quad t_{12}(\varepsilon) = \frac{1}{2} \{t_1(\varepsilon - \alpha_m) + t_2(\alpha_m)\},$$

oder wenn

$$(61) \quad \begin{cases} \text{a) } \varepsilon - \alpha_m = \varepsilon_1', \\ \text{b) } \alpha_m = \varepsilon_2', \\ \text{c) } \varepsilon_1' + \varepsilon_2' = \varepsilon \end{cases}$$

gesetzt wird

$$(62) \quad t_{12}(\varepsilon) = \frac{1}{2} \{t_1(\varepsilon_1') + t_2(\varepsilon_2')\}.$$

Es ist aber  $\alpha_m$  definiert durch

$$\left. \frac{df}{d\alpha} \right|_{\alpha = \alpha_m} = 0,$$

das ist nach (55)

$$(63) \quad \left. \frac{d}{d\alpha} \{V_1(\varepsilon - \alpha) V_2(\alpha)\} \right|_{\alpha = \alpha_m} = 0,$$

oder nach (18)

$$V_1(\varepsilon - \alpha_m) \omega_2(\alpha_m) = \omega_1(\varepsilon - \alpha_m) V_2(\alpha_m),$$

oder nach (38)

$$(64) \quad t_1(\varepsilon - \alpha_m) = t_2(\alpha_m).$$

Nach (61) können wir dafür schreiben

$$(65) \quad \begin{cases} t_1(\varepsilon_1') = t_2(\varepsilon_2'), \\ \varepsilon_1' + \varepsilon_2' = \varepsilon. \end{cases}$$

Dann folgt nach (62)

$$(66) \quad t_{12}(\varepsilon) = t_1(\varepsilon_1') = t_2(\varepsilon_2').$$

Um also den  $\varepsilon$  entsprechenden Wert  $t_{12}(\varepsilon)$  zu finden, hat man das Gleichungssystem (65) zu lösen und erhält dann  $t_{12}$  durch (66); d. h. man hat  $\varepsilon$  so in zwei Teile zu zerlegen, daß die Funktion  $t_1$  für den einen gleich der Funktion  $t_2$  für den andern ist. Physikalisch gesprochen: Man hat die Energie so

auf beide Systeme zu verteilen, daß ihnen derselbe Wert von  $t$  zukommt. Dieser wird dann auch das dem Gesamtmechanismus zugehörige  $t$  sein.

Sind jetzt zwei Mechanismen von gleichem  $t'$  gegeben und setzt man

$$\varepsilon_1(t') + \varepsilon_2(t') = \varepsilon,$$

so genügen  $\varepsilon_1(t')$  und  $\varepsilon_2(t')$  in bezug auf  $\varepsilon$  den Bedingungen (65), da

$$t_1\{\varepsilon_1(t')\} = t' = t_2\{\varepsilon_2(t')\}$$

ist. Es ist also nach (66)

$$t'' = t_{12}\{\varepsilon_1(t') + \varepsilon_2(t')\} = t_1\{\varepsilon_1(t')\} = t_2\{\varepsilon_2(t')\} = t';$$

d. h. (49) ist bewiesen. *Vereinigt man zwei Mechanismen von gleichem  $t'$  zu einem neuen Mechanismus, so besitzt dieser ebenfalls dasselbe  $t'$ .*

In anderer Weise erledigt sich das Problem der Zerlegung. Solange die beiden Körper verbunden sind, wird die Energie fortwährend von einem zum andern schwanken. Dabei beträgt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der zweite Körper eine Energie zwischen  $\alpha$  und  $\alpha + d\alpha$  besitzt,

$$v(\alpha) d\alpha = \frac{1}{\omega_{12}} \omega_1(\varepsilon - \alpha) \omega_2(\alpha) d\alpha,$$

das ist nach (38) und (55)

$$(67) \quad v(\alpha) = \frac{1}{\omega_{12}} \frac{1}{t_1(\varepsilon - \alpha) t_2(\alpha)} f(\alpha).$$

Wir nehmen an, daß nach der Trennung das zweite System diejenige Energie besitzen wird, die ihm unmittelbar vor der Trennung zukam. Dann kann keine bestimmte Energie angegeben werden, die der zweite Körper mit Sicherheit besitzen müßte. Dagegen kann man bestimmen, welchen Energiewert das zweite System mit der größten Wahrscheinlichkeit annimmt. Dieser Wert erteilt der durch (67) definierten Funktion  $v$  ihr Maximum; wenn aber das Maximum des in (67) vorkommenden Faktors  $f$  außerordentlich steil ist (vgl. Fig. 3), wird das gesuchte  $\alpha$  gleichzeitig auch  $f$  zum Maximum machen, d. h. mit dem durch (61) und (62) bestimmten  $\alpha_m$  zusammenfallen. Nehmen wir geradezu an, daß der zweite Körper nach

der Trennung die Energie  $\alpha_m$  und der erste die Energie  $\varepsilon - \alpha_m$  besitzt, so ist nach (38)  $t_1(\varepsilon - \alpha_m) = t_2(\alpha_m)$ , d. h. beide Körper besitzen den gleichen Wert  $t$  und dieser ist nach (64) gleich dem vorher herrschenden Wert  $t$ . Zerlegt man also einen Mechanismus in zwei Teilmechanismen, so erhält jeder einen Wert  $t$ , der dem früher im Gesamtmechanismus vorhandenen gleich ist.

An dieser Stelle wird zuerst davon Gebrauch gemacht, daß die betrachteten Gesamtheiten Zeitgesamtheiten oder virtuelle sind. Definiert man nämlich  $V$  als den Raum aller Phasen, deren  $\varepsilon < \varepsilon^*$  ist, ohne dabei vorauszusetzen, daß alle Phasen von gleichem  $\varepsilon$  wirklich durchlaufen werden, und ohne überhaupt irgendwelche Voraussetzungen und Annahmen über die Bewegung des Systems zu machen, so wird gleichwohl (51) gelten müssen, und wenn  $t$  durch (38) und nicht durch (37) definiert ist, auch (49). Der Vereinigungssatz ist also gar kein mechanischer Satz. Anders der Trennungssatz. Dieser muß voraussetzen, daß alle Phasen des zusammengesetzten Systems durchwandert werden und gestattet abzuschätzen, bei welchen Phasen am wahrscheinlichsten die Unterbrechung eintritt.

Die Heranziehung der Wahrscheinlichkeit führt übrigens von selbst zum Begriff der virtuellen Gesamtheit. Denn was bedeutet die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten der Energie  $\alpha_m$  im zweiten Körper nach der Trennung? Doch nur, daß wir sehr oft das Experiment der Trennung wiederholen sollen; oder anders ausgedrückt, daß wir uns eine Gesamtheit von unabhängigen Systempaaren denken sollen und jedes zerlegen. Dann wird — sagt unser Satz — in der überwiegend größten Anzahl von Paaren der zweite Körper die Energie  $\alpha_m$  erhalten. Wir haben also virtuelle Gesamtheiten. Es kommt nun auf das Verteilungsgesetz in ihm an. Wir haben es hier ermittelt, indem wir sie als Abbild der Zeitgesamtheit auffaßten. Eine andere Theorie von Gibbs verfährt etwas anders. Sie stellt allgemeine statistische Gesetze für Systemgesamtheiten auf. Im Augenblick einer Vereinigung wird die Verteilungsfunktion sich aus den Verteilungsfunktionen für die einzelnen Systeme durch Zusammensetzung berechnen lassen; wie die Verteilungsfunktionen der einzelnen Systeme anzusetzen sind, braucht gar nicht notwendig untersucht zu werden. Aber nun müssen

noch Sä  
wie die  
blicke d  
es sich  
solche,  
anderer  
oben ge

Im  
vorgeno  
der Fur  
Erstens  
bestimm  
Formul  
den Le  
der ang  
also di  
unter 2  
matisch  
weis z  
tatsäch

Di  
keiten  
System  
für ide  
die W  
scheine  
haben.  
Unters  
nur au  
tretend  
verhält  
anzun  
denen  
der G  
zeigen  
in der  
friedig

noch Sätze herangezogen werden, aus denen abgeleitet wird, wie die Phasendichte der virtuellen Systeme von dem Augenblicke der Vereinigung an sich stetig ändert. Man sieht, daß es sich nicht um künstliche Begriffsbildungen handelt, sondern solche, die in der Natur der Sache liegen. Hierauf soll bei anderer Gelegenheit eingegangen werden. Für jetzt ist die oben gegebene Darstellung wohl bequemer.

### § 6. Ideale Gase.

Im vorigen Paragraphen haben wir eine Vernachlässigung vorgenommen, gestützt auf eine Annahme über den Charakter der Funktion  $\psi = f/M$ . Es bleibt noch dreierlei zu tun übrig. Erstens müssen wir diese Annahme, die bisher nur ganz unbestimmt eingeführt wurde, mathematisch präzisieren. Diese Formulierung hat so zu geschehen, daß sich die zu beweisenden Lehrsätze wirklich als Folgerungen der Mechanik und der angenommenen Voraussetzung ergeben. Es entsteht damit also die zweite Aufgabe, die Sätze vom Wärmegleichgewicht unter Zugrundelegung unserer besonderen Hypothese mathematisch abzuleiten. Drittens aber wird natürlich der Nachweis zu führen sein, daß in der Natur jene Voraussetzung tatsächlich verwirklicht ist.

Dieser letzte Beweis muß offenbar mit großen Schwierigkeiten verbunden sein, da der wirkliche Mechanismus des Systems nicht bekannt ist. Wir beschränken uns darauf, ihn für ideale Gase zu führen. Nun lassen sich für diese Körper die Wärmegleichgewichtssätze auch direkt beweisen und somit scheinen wir durch unsere Betrachtungen nichts gewonnen zu haben. Dem ist aber nicht so. Wir haben doch durch unsere Untersuchung gezeigt, daß die Gültigkeit jener Gesetze nicht nur aus dem speziellen analytischen Charakter der dort auftretenden Funktionen, sondern schon aus gewissen Größenverhältnissen folgt, und daß es genügt, von den anderen Körpern anzunehmen, nicht, daß ihre charakteristischen Funktionen denen der Gase genau gleich sind, sondern nur, daß sie in der Gestaltung der Gipfel jenen entsprechen. Vorbereitend zeigen wir zunächst, daß die idealen Gase unsere Forderung in der unbestimmten Fassung des vorigen Paragraphen befriedigen.

Wenn wir als die generalisierten Koordinaten  $q$  des idealen Gases seine Cartesischen Koordinaten wählen, somit unter  $p$  die wahren mechanischen Bewegungsgrößen verstehen und  $m$  die Masse der Moleküle nennen, so wird die Energie  $\varepsilon$ , die ausschließlich aus kinetischer besteht<sup>1)</sup>, durch die Formel

$$(68) \quad \varepsilon = \frac{1}{2m} \sum_{\kappa}^n p_{\kappa}^2$$

gegeben.

Wir fragen jetzt, welches Volumen diejenigen Phasen einnehmen, denen eine Energie  $< \varepsilon^*$  zukommt. Bezeichnet  $v$  das Gefäßvolumen, so ist irgend eine Variable  $q_{\kappa}$  ebenfalls auf das Volumen  $v$  beschränkt.<sup>2)</sup> Bezeichnet  $n$  die Zahl der Freiheitsgrade,  $n/3$  also die Zahl der Moleküle, so erfüllen die Örter aller Moleküle einen polydimensionalen Raum von der Größe  $v^{n/3}$ . Die  $p$  unterliegen nach (68) der Bedingung

$$\sum_{\kappa}^n p_{\kappa}^2 < (\sqrt{2m\varepsilon^*})^2,$$

1) Das ist nur angenähert richtig. Um den Einfluß der Wände zu berücksichtigen, ist es nötig, noch die potentielle Energie zwischen Wand und Molekül in Rechnung zu setzen. Diese kann im Grenzfall der Starrheit als solche Funktion aufgefaßt werden, die bei dem geringsten Eindringen des Moleküles in die Wand außerordentlich groß wird. In der obigen Formel kann trotzdem die potentielle Energie vernachlässigt werden. Jedenfalls wird ihr Beitrag mit der Gefäßoberfläche proportional wachsen, derjenige der kinetischen Energie mit dem Volumen, der letztere also bei genügender Größe des Gefäßes bedeutend überwiegen. Wir nehmen an, daß diese Gefäßgröße erreicht ist. In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein (§ 10), anstatt der Cartesischen andere generalisierte Koordinaten zu wählen.

2) Solange wir keine obere Grenze für die Energie vorschreiben, steht strenge genommen jeder Koordinate der unendliche Raum zur Verfügung. Wird nun  $\varepsilon^*$  als obere Grenze für die Energie gewählt, so darf das Molekül nur so weit in die Wand eindringen, daß die dadurch erzeugte potentielle Energie

$$< \varepsilon^* - \sum \frac{1}{2m} p_i^2$$

bleibt, wo die Summe 3 Terme enthält; es wird daher nur ganz wenig die Wand überschreiten können. Das  $q_{\kappa}$  zur Verfügung stehende Volumen unterscheidet sich also nur unendlich wenig von  $v$ .



d. h. erfüllen das Volumen einer  $n$ -dimensionalen Kugel vom Radius  $\sqrt[2]{2 m \varepsilon^*}$ . Eine solche besitzt die Größe  $\mathfrak{C}_n [\sqrt[2]{2 m \varepsilon^*}]^n$ , wo  $\mathfrak{C}_n$  eine nur von  $n$  abhängige Konstante bedeutet. Daher ist

$$(69) \quad V = c \varepsilon^{\frac{n}{2}} v^{\frac{n}{3}},$$

wenn man mit  $c$  eine nur von der Gasart und dem Gasquantum abhängige Konstante bezeichnet und statt  $\varepsilon^*$  einfach  $\varepsilon$  schreibt.

Es ist also <sup>1)</sup>

$$(70) \quad \ln V = \ln c + \frac{n}{2} \ln \varepsilon + \frac{n}{3} \ln v.$$

also wegen (39)

$$(71) \quad \varepsilon = \frac{n}{2} t \cdot v^{\frac{2}{3}}$$

Aus dieser Gleichung folgt nun schon der Wärmegleichgewichtssatz für zwei gleiche ideale Gase. Der in (53) vorkommende Ausdruck  $\frac{1}{2} \{t_1(\varepsilon - \alpha) + t_2(\alpha)\}$  ist für alle Werte von  $\alpha$  gleich  $\frac{1}{2} t_1(\varepsilon) = \frac{1}{2} t_2(\varepsilon)$  kann also vor das Integral gezogen werden. Dann liefern (58) und (59)

$$t_{12} = \frac{1}{2} t_1(\varepsilon) = \frac{1}{2} t_2(\varepsilon)$$

also

$$t'' = t_{12} \{ \varepsilon_1(t') + \varepsilon_2(t') \} = t_{12} \{ 2 \varepsilon_1(t') \} = t_1 \{ \varepsilon_1(t') \} = t'.$$

Uns kommt es aber vielmehr auf die Gestalt der im vorigen Paragraphen eingeführten Funktion  $f$  an, die uns vorbildlich für den im allgemeinen Falle anzunehmenden Charakter von  $f$  sein soll. Betrachten wir also zwei verschiedene ideale Gase mit den Freiheitsgraden  $n_1$  und  $n_2$ , den Konstanten (Formel (69))  $c_1$  und  $c_2$  und den Volumina  $v_1$  und  $v_2$ , so wird

$$(72) \quad f(\alpha) = C_{12} (\varepsilon - \alpha)^{\lambda_1} \alpha^{\lambda_2},$$

wo

$$(73) \quad C_{12} = c_1 \cdot c_2 v_1^{\frac{n_1}{3}} \cdot v_2^{\frac{n_2}{3}},$$

$$(74) \quad \begin{cases} \lambda_1 = \frac{n_1}{2}, \\ \lambda_2 = \frac{n_2}{2} \end{cases}$$

gesetzt ist.

1) M. Planck, Boltzmann-Festschrift p. 101.

2) Ergibt sich auch aus (37) unter Berücksichtigung der Tatsache daß  $\varepsilon$ , dauernd gleich  $\varepsilon$  ist.

$\alpha_m$  ist aber gegeben durch

$$(75) \quad \frac{\lambda_1}{\varepsilon - \alpha_m} = \frac{\lambda_2}{\alpha_m},$$

$$(76) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_m = \frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \varepsilon, \\ \varepsilon - \alpha_m = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} \varepsilon. \end{array} \right.$$

Es wird ferner

$$(77) \quad \psi = \frac{f}{M} = \left( \frac{\varepsilon - \alpha}{\varepsilon - \alpha_m} \right)^{\lambda_1} \cdot \left( \frac{\alpha}{\alpha_m} \right)^{\lambda_2}.$$

Setzt man nun abkürzend:

$$(78) \quad \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \mu,$$

so folgt

$$(79) \quad \psi = \left[ \left( \frac{\varepsilon - \alpha}{\varepsilon - \alpha_m} \right) \left( \frac{\alpha}{\alpha_m} \right)^\mu \right]^{\lambda_1}.$$

Nehmen wir nun an, daß  $\mu$  eine bestimmte endliche Zahl ist, dagegen  $\lambda_1$  über alle Grenzen wächst, so wird zwar für  $\alpha = \alpha_m$  die Funktion  $\psi = 1$ , dagegen wird sobald auch nur  $\alpha$  ein wenig von  $\alpha_m$  abweicht, der in der eckigen Klammer von (79) befindliche Ausdruck ein echter Bruch und  $\psi$  daher außerordentlich klein. Die Funktion  $\psi$  hat also für große  $\lambda_1$  und endliches  $\mu$  die in der Fig. 3 angenommene Gestalt. Das Maximum der Kurve  $f$  ist bei unendlich großer Zahl der Freiheitsgrade unendlich schmal. Wir sehen, daß die an die Funktion  $f$  zu stellende Forderung in der unbestimmten Fassung des vorigen Paragraphen erfüllt ist. Eine genauere Formulierung dieser Bedingung wird die spätere Untersuchung ergeben.

Einstweilen müssen wir noch die Integrale:

$$(80) \quad J = \int_0^\varepsilon f(\alpha) d\alpha$$

und

$$(81a) \quad V_{12} = \int_0^\varepsilon V_1(\alpha) \omega_2(\varepsilon - \alpha),$$

$$(82b) \quad \omega_{12} = \int_0^\varepsilon \omega_1(\alpha) \omega_2(\varepsilon - \alpha)$$

auswerten. Die partielle Integration ergibt allgemein:

$$\int_0^{\varepsilon} (u - \xi)^a \xi^b d\xi = \frac{a}{b+1} \int_0^{\varepsilon} (u - \xi)^{a-1} \xi^{b+1} d\xi.$$

Daher ist

$$(81) \quad \int_0^{\varepsilon} (u - \xi)^a \xi^b d\xi = \frac{a! b!}{(a+b+1)!} u^{a+b+1}.$$

Nun ist nach (72), (80) und (81)

$$(82) \quad J = C_{12} \cdot \frac{\lambda_1! \lambda_2!}{(\lambda_1 + \lambda_2 + 1)!} \varepsilon^{\lambda_1 + \lambda_2 + 1}$$

und nach (51c), (69), (18)

$$V_{12} = \lambda_2 \cdot c_1 \cdot c_2 v_1^{\frac{n_1}{3}} v_2^{\frac{n_2}{3}} \int_0^{\varepsilon} (\varepsilon - \alpha)^{\lambda_1} \alpha^{\lambda_2 - 1} d\alpha,$$

das ist nach (73) und (81)

$$(83) \quad V_{12} = \lambda_2 \cdot C_{12} \cdot \frac{\lambda_1! (\lambda_2 - 1)!}{(\lambda_1 + \lambda_2)!} \varepsilon^{\lambda_1 + \lambda_2},$$

Ebenso ist nach (52b), (69), (18), (73), (81)

$$(84) \quad \omega_{12} = C_{12} \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 \frac{(\lambda_1 - 1)! (\lambda_2 - 1)!}{(\lambda_1 + \lambda_2 - 1)!} \varepsilon^{\lambda_1 + \lambda_2 - 1},$$

so daß man nach (38) erhält

$$t_{12} = \frac{\varepsilon}{\lambda_1 + \lambda_2}.$$

Bedeutet also  $n$  die Zahl der Freiheitsgrade des vereinigten Systems, so ist nach (74)

$$\varepsilon = \frac{n}{2} t_{12}.$$

Auch diese Gleichung, die wiederum aus (37) sofort hätte abgeleitet werden können, kann zum Beweise des Wärmegleichgewichtes dienen. Es ist nämlich nach (48)

$$t'' = t_{12} \{ \varepsilon_1(t') + \varepsilon_2(t') \} = \frac{n}{2} \left\{ \frac{t'}{\frac{n_1}{2}} + \frac{t'}{\frac{n_2}{2}} \right\} = t'.$$

§ 7. Forderungen an gewisse mit dem Mechanismus zusammenhängende Funktionen.<sup>1)</sup>

Wir wollen jetzt diejenigen Bedingungen aufstellen, denen  $f$  genügen muß, damit der Satz von Wärmegleichgewicht bewiesen werden kann. Später werden wir zeigen, daß die Funktion  $f$  der idealen Gase tatsächlich diesen Bedingungen Genüge leistet. Damit ist dann gezeigt, daß man bei festen Körpern nicht notwendig ein entsprechendes analytisches Verhalten der Funktion  $f$  voraussetzen braucht. Es genügt ein Entsprechen in bezug auf die Größenverhältnisse.

Das Verhältnis zweier Größen soll außerordentlich klein werden, und zwar soll das eintreten unter der Voraussetzung, daß die Zahl der Freiheitsgrade sehr groß ist. Nun ist aber der Begriff „außerordentlich klein“ nicht wohl mathematisch zu fassen. Wir stellen uns also vor, daß wir eine große Anzahl von Systempaaren betrachten mit immer wachsender Anzahl der Freiheitsgrade. Doch soll bei allen das Verhältnis ihrer Freiheitsgrade  $n_2/n_1 = \mu$  den gleichen Wert besitzen. Zu jedem Systempaar  $S_1^{(n_1)}, S_2^{(n_2)}$  gehören Funktionen  $V_1^{(n_1)}, V_2^{(n_2)}$  und eine Funktion  $f^{(n)}$ , wo  $n$  eine mit  $n_1, n_2$  unendlich werdende Größe, z. B.  $n_1$ , bedeutet, und man kann nach dem Grenzwert fragen, denen gewisse aus diesen Funktionen gebildete Verhältnisse bei wachsendem  $n$  zustreben. Man muß dann noch weiter annehmen, daß bei denen in der Natur uns zu Gebote stehenden Systeme und Systempaaren  $n$  bereits die erforderliche Größe erreicht hat.<sup>2)</sup>

1) § 7 und § 8 enthalten mathematische Spezialausführungen und werden von demjenigen, der eine vorläufige Orientierung über die statistische Mechanik erstrebt, besser überschlagen.

2) Man kann z. B. einen homogenen Körper in sehr viele kleine Teile zerlegen und dann aus ihm nach und nach aufbauen; so bekommt man mit wachsender Zahl der Bestandteile eine Folge von Körpern und eine Schar von Funktionen  $V^{(\nu)}$ . Die Zahl der Freiheitsgrade würde ein Vielfaches von  $\nu$  und würde mit  $\nu$  unendlich werden. Für die  $V^{(\nu)}$  würden wahrscheinlich die Rekursionsformeln gelten:

$$V^{(\nu+1)} = \int_0^s V^{(\nu)}(s-\alpha) \frac{d}{d\alpha} [V^{(1)}(\alpha)] d\alpha.$$

Es wäre lohnend zu untersuchen, ob bei beliebiger Ausgangsfunktion  $V^{(1)}$  stets diese Kette der  $V^{(\nu)}$  den oben im Text aufgestellten Bedingungen Genüge leistet.

Geben wir zunächst die Forderung an  $f$  in unpräziser Fassung. Die in (53) und (54) vorkommenden Faktoren setzen wir

$$(85) \quad \varrho(\alpha) = \frac{1}{2} \frac{t_1(\varepsilon - \alpha) + t_2(\alpha)}{t_1(\varepsilon - \alpha) t_2(\alpha)},$$

$$(86) \quad \chi(\alpha) = \frac{1}{t_1(\varepsilon - \alpha) t_2(\alpha)},$$

dann verlangen wir:

1. mit wachsender Zahl der Freiheitsgrade wird das Maximum von  $f$  immer steiler;
2. der maximale Wert von  $\varrho$  und  $\chi$  ist nicht so sehr von dem an der Stelle  $\alpha_m$  vorhandenen unterschieden;
3. während  $f$  immer steiler wird, soll sich die Steilheit von  $\varrho$  und  $\chi$  in mäßigen Grenzen halten.

Wir geben jetzt diesen Forderungen eine mathematische Form. Wir setzen dazu  $n_1 = \lambda_2$ ;  $n_2 = \lambda_2 = \lambda_1 \mu$  und verlangen:

1. Zu jedem Paar (noch so kleiner) Zahlen  $h$  und  $b$  gibt eine Zahl  $A$  von folgender Eigenschaft:  $\alpha_m$  kann mit einem Gebiet I von der Größe  $b$  umgeben werden, daß unter II das übrigebleibende Gebiet verstanden, für alle  $\lambda_1 > A$  die Ungleichung

$$(87) \quad \int_{II} f(\alpha) d\alpha < h \cdot \int_0^\varepsilon f(\alpha) d\alpha$$

gilt, d. h. durch hinreichend große Zahl der Freiheitsgrade kann das Integral  $J$  bis auf einen genügend kleinen Rest durch Integration über ein beliebig kleines das Maximum umgebendes Intervall erhalten werden.

2. Es gibt eine von  $\lambda_1$  unabhängige Zahl  $Q$ , so daß für alle  $\lambda_1$  die Ungleichungen bestehen

$$(88) \quad \chi(\alpha) < Q \cdot \chi(\alpha_m).$$

$$(89) \quad \varrho(\alpha) < Q \cdot \varrho(\alpha_m).$$

3. Es gibt eine von  $\lambda_1$  unabhängige Zahl  $S$ , so daß für alle  $\lambda_1$  und  $\alpha$  die Ungleichungen bestehen

$$(90) \quad \chi'(\alpha) < S \cdot \chi(\alpha).$$

$$(91) \quad \varrho'(\alpha) < S \cdot \varrho(\alpha).$$

Wir wollen zeigen, daß von einer Reihe von Systempaaren, die diesen Bedingungen genügt, der Wärmegleichgewichtssatz mit jeder gewünschten Genauigkeit erfüllt wird.

Seien  $h$  und  $b$  beliebig gewählte Zahlen und  $\Delta$  die ihnen nach Bedingung 1 entsprechende Größe, so zerlegen wir das Intervall 0 bis  $\varepsilon$  in die in der ersten Bedingung erwähnten Gebiete I und II und setzen nach (54), (55) und (86)

$$(92) \quad \omega_{12} = \int_0^\varepsilon f(\alpha) \chi(\alpha) d\alpha = K.$$

Dann zerlegen wir:

$$(93) \quad K = K_I + K_{II}.$$

$$(94) \quad K_I = \int_I f(\alpha) \chi(\alpha) d\alpha.$$

$$(95) \quad K_{II} = \int_{II} f(\alpha) \chi(\alpha) d\alpha.$$

Alle hier vorkommende Funktionen hängen noch vom Index  $\lambda$  ab. Für  $\lambda_1 > \Delta$ ,  $\lambda_2 > \Delta \mu$  ist aber

$$K_{II} < Q \cdot \int_{II} f(\alpha) \chi(\alpha_m) d\alpha$$

und wenn wieder

$$(80) \quad \int_0^\varepsilon f(\alpha) d\alpha = J$$

gesetzt wird, nach Bedingung 1 (87)

$$K_{II} < \chi(\alpha_m) \cdot Q \cdot h J, \quad \text{d. i.}$$

$$(96) \quad K_{II} = \eta_2 \cdot \chi(\alpha_m) Q \cdot h J.$$

$$(97) \quad \eta_2 < 1.$$

Ferner ist nach dem Mittelwertsatz der Integralrechnung

$$(98) \quad K_I = \chi(\alpha_m + \zeta) \int_I f(\alpha) d\alpha,$$

wo

$$(99) \quad |\zeta| < b$$

ist. Also erhält man wegen:

$$(100) \quad \int_I f(\alpha) d\alpha = (1 - h \eta_1) J,$$

wo

$$(101) \quad \eta_1 < 1$$

sein soll, die Beziehung

$$(102) \quad K_I = \chi(\alpha_m + \zeta) \cdot (1 - h \eta_1) J.$$

Nun ist

$$\chi(\alpha_m + \zeta) = \chi(\alpha_m) + \zeta \cdot \chi'(\alpha_m + \eta_3 \zeta),$$

das ist nach Bedingung 3 und 2 und nach (99)

$$\chi(\alpha_m + \zeta) = \chi(\alpha_m) [1 + \eta_4 b \cdot Q S],$$

wo

$$\eta_3 < 1$$

$$\eta_4 < 1$$

sein sollten. Wegen (102) ist also:

$$(103) \quad K_1 = (1 - h \eta_1) J (1 + \eta_4 b Q S) \chi(\alpha_m).$$

Somit ist nach (93), (103), (96):

$$(104) \quad K = J \cdot \chi(\alpha_m) \left\{ \begin{array}{l} 1 + h \cdot [Q \eta_2 - \eta_1], \\ + b [\eta_4 Q S], \\ - b h [\eta_1 \eta_4 Q S] \end{array} \right\}.$$

Da nun nach Bedingung 1)  $h$  und  $b$  so klein als man es wünscht, gewählt werden können, wenn nur für eine genügende Größe von  $A$  gesorgt wird, so hat man

$$\lim_{\lambda_1 = \infty} K = J \cdot \chi(\alpha_m)$$

oder ausführlicher:

$$(105) \quad \omega_{12}^{(n)} = \chi^{(n)}(\alpha_m) \left[ \int_0^{\varepsilon} V_1^{(n)}(\varepsilon - \alpha) V_2^{(n)}(\alpha) d\alpha \right] [1 + \beta^{(n)}].$$

$$(106) \quad \lim_{n = \infty} \beta^{(n)} = 0.$$

Ganz ebenso kann man zeigen:

$$(107) \quad V_{12} = \varrho^{(n)}(\alpha_m) \left[ \int_0^{\varepsilon} V_{12}^{(n)}(\varepsilon - \alpha) V_2^{(n)}(\alpha) \right] [1 + \gamma^{(n)}].$$

$$(108) \quad \lim_{n = \infty} \gamma^{(n)} = 0.$$

Daraus folgt aber nach (85), (86) und (64)

$$(109) \quad t_{12}^{(n)} = t_2^{(n)}(\alpha_m) [1 + \delta^{(n)}].$$

$$(110) \quad \lim_{n = \infty} \delta^{(n)} = 0$$

oder kürzer:

$$t'' = t'.$$

Nun sind die oben aufgestellten Bedingungen 1 und 3 im Falle der idealen Gase nicht sämtlich erfüllt. Zwar werden die 1. und 3. Bedingung für diesen Fall zutreffen, die zweite aber nicht, weil in den Punkten 0 und  $\varepsilon$  die Funktionen  $\chi$  und  $\varrho$  unendlich werden, es also kein endliches Maximum dieser Funktion gibt. Man kann aber erweiterte Bedingungen aufstellen, denen auch die Gase genügen und die im wesentlichen aussagen, daß außerhalb der kritischen Punkte die bisher aufgestellten Bedingungen gelten, andererseits der Einfluß der Integration über diese Punkte selbst nicht bedeutend ist.

In der Tat wird physikalisch das Vorhandensein solcher kritischer Punkte gar nicht so bedenklich sein; denn es wird doch fast als ausgeschlossen zu gelten haben, daß die Energie irgend einmal ganz und gar sich in dem einen oder anderen Teilsysteme befindet. Indem man aber die Wahrscheinlichkeit für ein solches Vorkommen als äußerst gering ansetzt, gelangt man gerade zur eben erwähnten Bedingung.

Allerdings ist nicht zu leugnen, daß wir mit ihrer Aufstellung den Rahmen des bisherigen verlassen. Bis jetzt stellten wir nur Forderungen an die Funktionen  $f$ ,  $\chi$  und  $\varrho$  und deren Integrale, aber nicht an die Integrale  $\int f \cdot \chi \cdot d\alpha$ ; denn über diese soll ja gerade etwas erschlossen werden und jede Forderung darüber könnte als eine Art *petitio principii* erscheinen. Indes wird man zugeben, daß hier nur äußerst wenig vorausgesetzt wird, im Grunde eben nichts anderes, als daß nur äußerst selten eine vollständige Energieeinwanderung in den einen oder anderen Teil hinein stattfindet.

Wir verstümmeln die Integrale  $V_{12}$  und  $\omega_{12}$ , indem wir, unter  $\varkappa$  eine positive Zahl verstanden, setzen

$$(111) \quad J(\varepsilon; \varkappa) = \int_{\varkappa}^{\varepsilon - \varkappa} f(\alpha) d\alpha.$$

$$(112) \quad K(\varepsilon; \varkappa) = \int_{\varkappa}^{\varepsilon - \varkappa} f(\alpha) \chi(\alpha) d\alpha.$$

$$(113) \quad L(\varepsilon; \varkappa) = \int_{\varkappa}^{\varepsilon - \varkappa} f(\alpha) \varrho(\alpha) d\alpha.$$



Nunmehr stellen wir das erweiterte Forderungssystem auf:

1. Für das Intervall 0 bis  $\varepsilon$  soll die auf p. 261 ausgesprochene Bedingung 1 gelten.

2. Für jedes Gebiet  $\varkappa$  bis  $\varepsilon - \varkappa$  sollen die auf p. 261 ausgesprochenen Bedingungen 2 und 3 gelten (für jedes  $\varkappa$  wird es ein anderes  $Q$  und ein anderes  $S$  geben).

3. Es ist unabhängig von der Zahl der Freiheitsgrade, also von  $n$

$$\lim_{\varkappa=0} \frac{K^{(n)}(\varepsilon; \varkappa)}{K^{(n)}(\varepsilon; 0)} = 1,$$

$$\lim_{\varkappa=0} \frac{L^{(n)}(\varepsilon; \varkappa)}{L^{(n)}(\varepsilon; 0)} = 1,$$

Das bedeutet in Worten ungefähr: durch Ausschluß der kritischen Punkte erhält man stets ein Gebiet, für das die früheren Bedingungen gelten. Durch Verkleinerung des abgeschlossenen Gebietes kann man bei der Integration dem Gesamtintegrale beliebig nahe kommen.

Es ist zu zeigen, daß auch unter diesen Voraussetzungen der Wärmegleichgewichtssatz gilt. Sei  $\delta$  eine kleine Zahl. Wir legen  $\varkappa$  rücksichtlich seiner Kleinheit zwei Bedingungen auf. Erstens sei<sup>1)</sup>:

$$(114) \quad \int_{\varkappa}^{\varepsilon-\varkappa} f(\alpha) d\alpha = \left(1 + \frac{\eta_1}{4} \delta\right) \int_0^{\varepsilon} f(\alpha) d\alpha$$

$$|\eta_1| < 1.$$

Zweitens wählen wir  $\varkappa$  so klein, daß für alle  $n$  ist:

$$(115) \quad K(\varepsilon) = K(\varepsilon; 0) = K(\varepsilon; \varkappa) [1 + \frac{1}{4} \eta_2 \delta]$$

$$|\eta_2| < 1.$$

Aus den Bedingungen 1 auf p. 261 und 265 folgt leicht, daß der Quotient der beiden Integrale

$$J(\varepsilon; \varkappa) = \int_{\varkappa}^{\varepsilon-\varkappa} f(\alpha) d\alpha$$

und

$$J(\varepsilon; 0) = \int_0^{\varepsilon} f(\alpha) d\alpha$$

1) Das ist möglich wegen Bedingung 1.

durch hinreichend große Wahl von  $n$  an 1 so nahe herangebracht werden kann, als man es wünscht.<sup>1)</sup> Ist andererseits  $b$  eine beliebige GröÙe, und wird unter I wieder ein  $\alpha_m$  umgebendes Gebiet von der GröÙe I verstanden, so ist, da

$$J_1 < J(\varepsilon; x) < J$$

gilt und diese Integrale positiv sind,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{J_1}{J(\varepsilon; x)} = 1.$$

Für das Intervall  $x$  bis  $\varepsilon - x$  gilt somit die erste Bedingung unseres früheren Forderungssystems und nach der zweiten Bedingung auf p. 265 auch die übrigen. Daher lassen sich alle früher für das Gebiet 0 bis  $\varepsilon$  angestellten Überlegungen wiederholen und man kann  $n$  so wählen, daß die Beziehungen

$$K^{(n)}(\varepsilon; x) = \left[ \int_x^{\varepsilon-x} f(\alpha) d\alpha \right] \chi(\alpha_m) \left[ 1 + \frac{\delta}{4} \eta_3 \right]$$

$$\eta_3 < 1$$

bestehen. Dann ist nach (114) und (115)

$$(116) \quad K^{(n)}(\varepsilon) = (1 + \delta \eta_4) \left[ \int_0^\varepsilon f(\alpha) d\alpha \right] \chi(\alpha_m)$$

$$\eta_4 < 1.$$

Da  $\delta$  keiner Einschränkung unterliegt, heißt das:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} K^{(n)}(\varepsilon) = \chi(\alpha_m) \cdot \int_0^\varepsilon f(\alpha) d\alpha.$$

Ebenso ist

$$\lim_{n \rightarrow \infty} L^{(n)}(\varepsilon) = \varrho(\alpha_m) \int_0^\varepsilon f(\alpha) d\alpha.$$

Daraus folgt endlich:

$$t'' = t'.$$

1) Man braucht nur einen Augenblick als die GröÙe  $b$ , von der die Bedingung 1 auf p. 261 redet, den Wert  $\varepsilon - x$  zu nehmen. Dann folgt leicht die obenstehende Bedeutung.

Nun erledigt sich auch sehr einfach der Beweis des Trennungssatzes. Dafür, daß von zwei miteinander verbundenen Teilsystemen das zweite eine Energie zwischen den Grenzen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  besitzt, besteht eine Wahrscheinlichkeit:

$$(117) \quad v(\alpha_1, \alpha_2) = \frac{1}{\omega_{12}} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \omega_1(\varepsilon - \alpha) \omega_2(\alpha) d\alpha.$$

Ebenso groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Trennung die Körper eine Temperatur zwischen  $t_1(\varepsilon - \alpha_1)$  und  $t_1(\varepsilon - \alpha_2)$  bzw.  $t_2(\alpha_1)$  und  $t_2(\alpha_2)$  erhalten.

Wählen wir wieder zwei Zahlen  $h$  und  $b$  und das nach Bedingung 1 (p. 261) zugehörige Intervall I, so ist die Wahrscheinlichkeit  $v_1$ , daß  $\alpha$  in I fällt,

$$v_1 = \frac{K_1^{(m)}}{K^{(m)}}.$$

Nun folgt aus (116) und (103)<sup>1)</sup>, daß  $v_1$  durch passende Wahl von  $h$  und  $b$  und dem dazu gehörigen  $\Delta$  der Einheit beliebig angenähert werden kann. Für hinreichend große  $n$  wird also die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Trennung  $t_1$  und  $t_2 = t'$  sind, der Gewißheit beliebig nahe kommen; es gilt, wie wir kurz sagen mögen, auch für den Fall der Trennung die Gleichung:

$$t' = t''.$$

§ 8. Nachweis, daß die eben aufgestellten Forderungen von den idealen Gasen erfüllt werden.

Es wäre erwünscht zu zeigen, daß die im vorigen Paragraphen aufgestellten Forderungen bei dem in der Natur vorkommenden Systeme erfüllt sind. Da wir aber ihren wahren Mechanismus nicht kennen, so muß eine Lösung dieser Aufgabe als ausgeschlossen gelten. Nunmehr könnte man daran denken, den entsprechenden Nachweis für eine Reihe homogener Körper zu führen unter Zugrundelegung der im vorigen Paragraphen (p. 260 Anm.) erwähnten Formeln. Auch das ist

1) Die Ableitung der Gleichung (103) benutzt zwar die Bedingungen 2 und 3 von p. 261, aber nur für das Gebiet I. Diese müssen aber im Innern von I gelten nach der Bedingung 2 auf p. 265.

nicht gelungen; wir wollen uns daher ein bescheideneres Ziel stecken und zu zeigen suchen, daß die idealen Gase unseren Forderungen gerecht werden. Dabei sind wir uns durchaus bewußt, durch unsere Betrachtungen nichts Neues zu erfahren, da der Fall der idealen Gase bereits in viel einfacherer Weise behandelt ist (§ 6). Aber jedenfalls wird ein von vornherein möglicher Zweifel beseitigt; der Beweis, den wir führen, ist nicht hinreichend, um unsere Theorie zu stützen, aber notwendig, um sie gelten lassen zu können.

Nach (71), (74), (85), (86) und (78) hat man

$$(118) \quad \varrho(\alpha) = \left[ \frac{\mu}{\alpha \cdot (\varepsilon - \alpha)} \right] \lambda_1^2,$$

$$(119) \quad \chi(\alpha) = \left[ \frac{\alpha + \mu \cdot (\varepsilon - \alpha)}{2 \cdot \alpha \cdot (\varepsilon - \alpha)} \right] \lambda_1.$$

Ist nun  $\alpha$  eine beliebige endliche Zahl, so bleibt der Ausdruck in den eckigen Klammern von 118 und 119 unter einer von  $\lambda_1$  unabhängigen Grenze, die Bedingung 2 auf p. 265 ist also erfüllt.

Beschäftigen wir uns jetzt mit der ersten Bedingung auf p. 261 bzw. p. 265. Wir geben eine kleine Zahl  $\delta$  vor und betrachten die Breite desjenigen Intervalles, in dem  $f > M$ , d. h.  $\psi > \delta$  ist. Dazu müssen wir die Gleichung  $\psi = \delta$  lösen. Wir substituieren nun in (79)

$$(120) \quad \alpha - \alpha_m = \zeta$$

und erhalten

$$\psi = \left[ \left( \frac{\varepsilon - \alpha_m - \zeta}{\varepsilon - \alpha_m} \right) \left( \frac{\zeta + \alpha_m}{\alpha_m} \right)^\mu \right] \lambda_1.$$

Es gilt also, die Gleichung

$$\frac{\varepsilon - \alpha_m - \zeta}{\varepsilon - \alpha_m} \left( 1 + \frac{\zeta}{\alpha_m} \right)^\mu = \delta^{\frac{1}{\lambda_1}}$$

aufzulösen.

Falls nun  $\zeta$  klein gegen  $\alpha_m$  ist — daß dies der Fall ist, wird sich später bestätigen —, so erhalten wir

$$\left( \frac{\varepsilon - \alpha_m - \zeta}{\varepsilon - \alpha_m} \right) \left( 1 + \frac{\mu \zeta}{\alpha_m} \right) = \delta^{\frac{1}{\lambda_1}}$$

oder

$$\zeta^2 \frac{\mu}{\alpha_m(\varepsilon - \alpha_m)} + \zeta \left( \frac{1}{\varepsilon - \alpha_m} - \frac{\mu}{\alpha_m} \right) = 1 - \delta^{\frac{1}{\lambda_1}}.$$

Da aber nach (75) und (78) die Beziehung

$$(121) \quad \frac{1}{\varepsilon - \alpha_m} - \frac{\mu}{\alpha_m} = 0$$

bedeutet, so bekommt man

$$\zeta^2 = \frac{\alpha_m(\varepsilon - \alpha_m)}{\mu} \left(1 - \delta^{\frac{1}{\lambda_1}}\right)$$

oder unter nochmaliger Benutzung von (121)

$$\zeta^2 = \frac{\alpha_m^2}{\mu^2} \left(1 - \delta^{\frac{1}{\lambda_1}}\right).$$

Bezeichnet  $b$  die Größe des Gebietes, in dem  $f < M\delta$  ist, so erhält man also

$$(122) \quad b = 2 \cdot \frac{\alpha_m}{\mu} \sqrt{1 - \delta^{\frac{1}{\lambda_1}}}$$

oder nach (76) und (78)

$$(123) \quad b = \frac{2\varepsilon}{1 + \mu} \sqrt{1 - \delta^{\frac{1}{\lambda_1}}}.$$

Für große  $\lambda_1$  ist aber

$$\delta^{\frac{1}{\lambda_1}} = e^{(\ln \delta) \frac{1}{\lambda_1}} = 1 + \frac{1}{\lambda_1} \ln \delta,$$

daher wird

$$(124) \quad b = \frac{2\varepsilon}{1 + \mu} \sqrt{\frac{-\ln \delta}{\lambda_1}}$$

oder

$$(125) \quad b = r \sqrt{\frac{-\ln \delta}{\lambda_1}},$$

wo

$$(126) \quad r = \frac{2\varepsilon}{1 + \mu}$$

gesetzt ist.

Verstehen wir unter I den Bereich, in dem  $f > M\delta$  ist, unter II den Bereich, in dem  $f < \delta M$  ist, und unter  $J_I$  und  $J_{II}$  die entsprechenden Integrale  $\int f(\alpha) d\alpha$ , unter  $J$  dagegen das über das ganze Gebiet 0 bis  $\varepsilon$  genommene Integral  $\int f(\alpha) d\alpha$ , so ist

$$(127) \quad J_{II} < \delta \cdot M \cdot \varepsilon.$$

Nach (82) hat man

$$(82) \quad J = C_{12} \frac{\lambda_1! \lambda_2!}{(\lambda_1 + \lambda_2 + 1)!} \varepsilon^{\lambda_1 + \lambda_2 + 1},$$

nach (72) und (76)

$$M = C_{12} \cdot e^{\lambda_1 + \lambda_2} \frac{\lambda_1^{\lambda_1} \lambda_2^{\lambda_2}}{(\lambda_1 + \lambda_2)^{\lambda_1 + \lambda_2}}$$

Daher ist nach (121)

$$\frac{J_{II}}{J} < \delta \cdot (\lambda_1 + \lambda_2 + 1) \frac{\lambda_1^{\lambda_1} \lambda_2^{\lambda_2}}{\lambda_1! \lambda_2!} \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)!}{(\lambda_1 + \lambda_2)^{\lambda_1 + \lambda_2}}.$$

Aus der Stirlingschen Formel folgt aber für große  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ , wenn 1 gegen  $\lambda_1 + \lambda_2$  vernachlässigt wird,

$$\frac{J_{II}}{J} < \delta (\lambda_1 + \lambda_2) \sqrt{\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2\pi \cdot \lambda_1 \lambda_2}}$$

oder

$$\frac{J_{II}}{J} < \delta \sqrt{\frac{(\lambda_1 + \lambda_2)^3}{2\pi \lambda_1 \lambda_2}},$$

also nach (78)

$$(128) \quad \frac{J_{II}}{J} < \delta \sqrt{\frac{(1+\mu)^3}{2\pi \mu}} \sqrt{\lambda_1}$$

oder

$$(129) \quad \frac{J_{II}}{J} < h,$$

$$(130) \quad h = \delta \cdot s \cdot \sqrt{\lambda_1},$$

$$(131) \quad s = \sqrt{\frac{(1+\mu)^3}{2\pi \mu}}.$$

Aus (125) und (130) folgt

$$(132) \quad b = r \cdot \sqrt{\frac{1}{\lambda_1} \{ \ln s - \ln h + \frac{1}{2} \ln \lambda_1 \}}.$$

Diese Gleichung stellt eine Abhängigkeit zwischen  $h$  und  $b$  dar. Dabei ist  $h$  eine beliebige Zahl; ihr wird eine Zahl  $b$  von folgender Eigenschaft zugeordnet: Versteht man unter I ein Intervall, das  $\alpha_m$  symmetrisch umgibt, und unter II das übrig bleibende Gebiet, so ist

$$(129) \quad J_{II} < h \cdot J.$$

Nun erkennen wir in der Ungleichung (129) die Beziehung (87) wieder. Wir sehen ferner, daß für ein bestimmtes  $\lambda_1$  zu einem sehr kleinen  $h$  ein sehr großes  $b$  gehört.<sup>1)</sup> Wird dagegen  $h$  festgehalten, so kann — sei es auch noch so klein gewählt —

1) Die Gleichung (132) liefert nur eine obere Grenze für die Breite des in der Forderung 1 vorkommenden Gebietes I.

durch Vergrößerung von  $\lambda_1$  erreicht werden, daß  $b$  so klein wird als man es nur irgend wünscht. Kurz gesagt, je größer  $\lambda_1$  ist, desto mehr kommt es bei der Integration nur auf die unmittelbare Umgebung des Maximums an; die Bedingung 1 (p. 261 bzw. p. 265) ist erfüllt.

Es handelt sich noch darum, den Nachweis zu führen, daß auch die dritte der auf p. 265 aufgestellten Bedingung erfüllt ist. Betrachten wir dazu die durch (112) und (113) definierten Integrale. Dabei begegnen wir der Schwierigkeit, daß die in ihren Integranden vorkommenden Faktoren  $\varrho$  und  $\chi$  keine allen  $x$  gemeinsame obere Grenze besitzen. Liegt uns aber ein ideales Gas vor, so haben wir nicht nötig, die einzelnen Faktoren jenes Integranden gesondert zu behandeln, sondern können den früher für das unzerlegte Produkt aufgestellten Ausdruck benutzen. So ist  $K$  nach (92), (52b), (69), (73), (18) das Integral über die Funktion:

$$\dot{f} = C_{12} \lambda_2 \lambda_2 (\varepsilon - \alpha)^{\lambda_2 - 1} \alpha^{\lambda_2 - 1}$$

oder

$$(133) \quad \dot{f} = C_{12} \cdot \mu \lambda_1^2 (\varepsilon - \alpha)^{\lambda_1 - 1} \alpha^{\lambda_1 - 1}.$$

Es läßt sich nun zeigen, daß im Intervall 0 bis  $\varepsilon$  auch  $\dot{f}$  den Bedingungen (1) (p. 261 und 265) genügt. Wir brauchen nur den auf p. 268 gegebenen Beweis ein wenig abzuändern. Bezeichnet  $\dot{M}$  das Maximum von  $\dot{f}$ , das an der Stelle  $\alpha_m$  angenommen wird, so erhalten wir an Stelle von (125) bis (126) die Formel:

$$(134) \quad b = r \sqrt{\frac{-\ln \delta}{\lambda_1 - 1}},$$

$$(135) \quad r = \frac{2\varepsilon}{1 + \frac{\lambda_2 - 1}{\lambda_1 - 1}}.$$

Diese ordnen jedem  $\delta$  eine Größe  $b$  zu von der Eigenschaft, daß außerhalb des  $\alpha_m$  umgebenden symmetrischen Gebietes II von der Größe  $b$  die Ungleichung  $\dot{f} < \delta \dot{M}$  besteht. Indem man  $\lambda_1$  groß annimmt, kann man setzen

$$(136) \quad b = \sqrt{\frac{-\ln \delta}{\lambda_1}},$$

$$(137) \quad r = \frac{2\varepsilon}{1 + \mu}.$$

Ebenso modifiziert sich der zweite Teil des Beweises. Wir finden an Stelle (129) bis (131):

$$(138) \quad \frac{K_{II}}{K} < h,$$

$$(139) \quad h = \delta \cdot s \cdot \sqrt{\lambda_1 - 1},$$

$$(140) \quad s = \sqrt{\frac{\left[1 + \left(\frac{\lambda_2 - 1}{\lambda_1 - 1}\right)\right]^2}{2\pi \frac{\lambda_2 - 1}{\lambda_1 - 1}}}.$$

Für große  $\lambda_1$  ergibt dieses System:

$$(141) \quad h = \delta s \sqrt{\lambda_1},$$

$$(142) \quad s = \sqrt{\frac{(1 + \mu)^2}{2\pi\mu}}.$$

Daraus folgt dann wieder:

$$(143) \quad b = r \sqrt{\frac{1}{\lambda_1} (\ln s - \ln h + \frac{1}{2} \ln \lambda_1)},$$

womit gezeigt ist, daß auch der Integrand  $f^1$  von  $K$  der ersten Bedingung (p. 265) genügt.

Wählen wir jetzt eine beliebig kleine Zahl  $h$ . Nach (138) und (143) kann ein Zahlenpaar  $b$  und  $n$  gefunden werden, das für alle  $\lambda_1 > n/2$  oder  $n > n$

$$\frac{K_{II}}{K} < h$$

ist, oder

$$1 - \frac{K_I}{K} < h.$$

Ist nun  $x_1$  eine Zahl derart, daß  $I$  ganz in das Gebiet  $x_1$  bis  $\varepsilon - x_1$  fällt, so hat man auch, indem man die Bezeichnung von (112) anwendet,

$$1 - \frac{K^{(n)}(\varepsilon; x_1)}{K^{(n)}(\varepsilon; 0)} < h$$

für alle  $n > n$ .

Dann ist a fortiori:

$$1 - \frac{K^{(n)}(\varepsilon; x)}{K^{(n)}(\varepsilon; 0)} < h$$

für alle  $n > n$  und  $x < x_1$ . Die Anzahl der Funktionen  $K^{(n)}$ ,



$K^{(2)}, \dots$  bis  $K^{(n)}$  ist aber endlich. Man kann wegen der Stetigkeit der  $f^{(n)}$  also eine Zahl  $x_2$  finden, daß

$$1 - \frac{K^n(\varepsilon; x)}{K^n(\varepsilon; 0)} < h$$

ist für alle  $x < x_2$  und für alle  $n < n$ .

Bezeichnet  $x_3$  eine Zahl, die kleiner als  $x_1$  und  $x_2$ , so ist also

$$1 - \frac{K^n(\varepsilon; x)}{K^n(\varepsilon; 0)} < h,$$

wo  $x < x_3$  und  $n$  beliebig ist.

Nun kann aber die Größe  $h$  so klein gewählt werden, als man es nur wünscht, daher genügen die  $K$  der dritten auf p. 265 gestellten Bedingung. Entsprechendes gilt von  $L$ . Die idealen Gase werden also sämtlichen auf p. 265 aufgestellten Forderungen gerecht.

Hiermit ist bewiesen, daß für sie der Temperaturgleichgewichtssatz gilt. Wir hätten dieses Beweises nicht bedurft. Es war aber das Ziel unserer Betrachtungen zu zeigen, daß man für feste Körper nicht Übereinstimmung mit den Gasen hinsichtlich des Baues gewisser ihnen zugehörigen Funktionen zu fordern braucht, sondern nur ähnliches Verhalten bei den Maxima.

### § 9. Isopyknische Vorgänge.

Wir haben im Anfang unserer Ausführungen diejenigen Wandlungen betrachtet, die ein sich selbst überlassenes System ausführt. Diese sind dadurch ausgezeichnet, daß sie nur zu Phasen gleicher Energie  $\varepsilon$  führen. Durch Zuführung äußerer Wärme ist aber eine zweite Art von Veränderungen möglich; das System kann in eine andere Phasenmannigfaltigkeit versetzt werden. Sobald solche Änderungen zugelassen werden, hört  $\varepsilon$  auf, konstant zu sein, bleibt aber doch noch dieselbe Funktion der  $q$  und  $p$ . Das heißt, die sichtbaren Zustände ändern sich, nicht aber der Mechanismus.

Streng genommen ist allerdings der zweite Fall doch nur möglich durch eine Veränderung des Mechanismus. Wir müssen uns das gegebene System mit einem anderen vorübergehend verbunden und dann diese Verbindung wieder gelöst denken.<sup>1)</sup>

1) A. Einstein, II. p. 179.

Dann ist am Anfang und Ende des betrachteten Prozesses der Mechanismus derselbe, nur nicht in der Zwischenzeit. Die Untersuchungen des vorigen Paragraphen zeigen, daß durch solches Verfahren sehr wohl die Energie verändert werden kann, nämlich immer, wenn ein zweites System von einer anderen Temperatur verwandt wurde. Indem wir nun von dem mittleren Stadium absehen, können wir den Vorgang auffassen, als sei unter Konstanthaltung des Mechanismus dem System eine Energiemenge erteilt. Prozesse, bei denen ein und demselben ungeänderten Mechanismus Energie zugeführt oder entzogen wird, heißen isopyknische.<sup>1)</sup>

Auf solche Weise kann eine große Anzahl von Malen die Energie des Mechanismus geändert werden. Geschieht das oft genug und jedesmal sehr wenig, so darf man sich vorstellen, das dem festen Mechanismus zukommende  $\epsilon^*$  werde stetig variiert. Mit  $\epsilon^*$  wird sich natürlich auch  $V$  ändern. Nach (39) gilt für zwei sich entsprechende Änderungen von  $V$  und  $\epsilon^*$

$$d \ln V = \frac{d\epsilon^*}{t},$$

oder

$$(144) \quad \ln V = \int \frac{d\epsilon^*}{t} + \text{Const.}^{2)}$$

1) A. Einstein, l. c.

2) J. W. Gibbs, Formel (485).

(Fortsetzung folgt.)

(Eingegangen 25. Mai 1910.)

## 2. Zur Theorie der Entropievermehrung; von Hans Happel.

Als Ziel der statistischen Mechanik von W. Gibbs<sup>1)</sup> betrachtet man eine rationelle Begründung der Thermodynamik.<sup>2)</sup> Die Kapitel 1 bis 10 inkl. des Gibbsschen Buches sind zum größten Teile einer mechanischen Analogie zu den reversiblen Vorgängen der Thermodynamik gewidmet, in Kapitel 11 und 12 wird auf die Analogie zu den irreversiblen Prozessen eingegangen. Die Betrachtungen in Kapitel 1 bis 10 lassen es zweifelhaft erscheinen, ob den darin aufgestellten Untersuchungen nur die Rolle einer geistreichen Analogie speziell zu den reversiblen Vorgängen zukommt, die vielleicht mit den wirklichen Vorgängen in der Natur nichts zu tun hat, oder ob ihnen eine tiefer gehende Bedeutung zukommt, wie man dies wohl von den Vorstellungen der kinetischen Theorie der Materie behaupten darf, die von sämtlichen thermischen und mechanischen Vorgängen ein getreues Bild zu liefern versuchen. Diese Frage sucht Gibbs in Kapitel 12 in letzterem Sinne zu entscheiden, wobei er sich auf die Betrachtungen in Kapitel 11 stützt. Indessen haben T. und P. Ehrenfest<sup>3)</sup> darauf hingewiesen, daß die Untersuchungen von Gibbs in Kapitel 12 nicht einwandfrei sind. (Schon deshalb nicht, weil in dem hier von Gibbs gegebenen Beweis des Entropiesatzes nirgends die

1) W. Gibbs, Elementare Grundlage der statischen Mechanik, deutsch von E. Zermelo, Leipzig 1905.

2) Vielleicht wird der Hinweis nicht ganz ohne Interesse sein, daß man am besten einen Einblick in die Gibbsschen Untersuchungen erhält durch die Darstellung, die H. A. Lorentz in seinen gesammelten Abhandlungen (1. p. 276—299. 1906) von den Gibbsschen Gedankengängen gibt. Ferner sei verwiesen auf M. Planck, Boltzmannfesteschrift p. 113. 1904 und auf die Dissertation von L. S. Ornstein, Leiden 1908.

3) T. u. P. Ehrenfest, Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Mathem.-naturw. Kl. 115. Abt. IIa. p. 89. 1906.

Aussage benutzt wird, daß von den zwei betrachteten Zeitmomenten, für die die Entropie gebildet wird, der eine vor dem anderen liegt.) Das Theorem in Kapitel 12 muß daher vorläufig als unbewiesen angesehen werden, und es dürfte wohl zurzeit sehr schwierig sein, es in der großen Allgemeinheit abzuleiten, in der es Gibbs aufgestellt hat.

So bewundernswert auch die große Allgemeinheit ist, die die Untersuchungen von Gibbs auszeichnet, denn der größte Teil des Gibbsschen Buches ist nicht nur auf Gase anwendbar, sondern auch auf Flüssigkeiten und feste Körper, so sind doch in bezug auf die Begründung des Entropiesatzes die streng gültigen Gedankengänge von Boltzmann entschieden vorzuziehen. Allerdings hat hiergegen Zermelo einen sehr interessanten Einwand erhoben, der aber von P. und T. Ehrenfest<sup>1)</sup> widerlegt ist.

Die Boltzmannsche Ableitung des Entropiesatzes und des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes gilt jedoch nur für ideale Gase, im folgenden habe ich daher versucht, diese Sätze auch für wirkliche Gase und Flüssigkeiten abzuleiten, wobei ich die Gültigkeit der van der Waalsschen Vorstellungen annahm, und zwar gelten meine Betrachtungen sowohl für eine einfache Substanz als auch für ein binäres Gemisch.

Wir denken uns in einem Gefäß von unveränderlichem Volumen ein Gemisch von zwei Substanzen und zwar soll, wie wir vorläufig annehmen, die ganze Masse entweder vollkommen gasförmig oder vollkommen flüssig sein. Beide Stoffe sollen anfangs in dem ihnen zustehenden Raume gleichmäßig verteilt sein und beide sollen den van der Waalsschen Anschauungen (vollkommen elastische kugelförmige Moleküle und Anziehungskräfte, die sich im Inneren aufheben) genügen. Äußere Kräfte sollen nicht vorhanden sein, außerdem soll auch von außen Wärme weder zu- noch abgeführt werden. Die Geschwindigkeitsverteilung soll anfänglich noch nicht diejenige sein, welche im Ruhezustand herrscht; wir wollen zeigen, daß auch in unserem Falle das Boltzmannsche *H*-Theorem seine Gültigkeit behält

1) P. u. T. Ehrenfest, Physik. Zeitschr. 8. p. 311. 1907. Vgl. auch den Artikel über: Kinetische Theorie der Materie von L. Boltzmann und J. Nabl in der Enzyklopädie der Mathematik.

und daß sich für den Ruhezustand die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung einstellt. Hierzu haben wir die Boltzmannschen Betrachtungen im Anfang seiner Vorlesungen über Gastheorie für unseren Fall zu erweitern.

Da, wie wir annehmen, die an verschiedenen Stellen des Gefäßes befindlichen Moleküle anfänglich im Mittel mit derselben Dichte verteilt sind und sich unter denselben Bedingungen befinden und das gleiche somit auch für die Folgezeit gilt, so werden wir für die folgenden Betrachtungen innerhalb des Gefäßes ein Volumen, das gleich Eins ist, zugrunde legen.

Die Geschwindigkeitskomponenten eines beliebigen Moleküles der ersten Substanz seien  $\xi, \eta, \zeta$ . Wir denken uns mit Boltzmann in einem rechtwinkligen Koordinatensystem vom Ursprung aus die Strecke mit den Komponenten  $\xi, \eta, \zeta$  aufgetragen, der Endpunkt dieser Strecke, der Geschwindigkeitspunkt des betreffenden Moleküles, möge innerhalb des Elementes  $d\omega$  liegen. Zur beliebigen Zeit  $t$  sei

$$(1) \quad f(\xi, \eta, \zeta, t) d\omega = f d\omega$$

die Anzahl aller in der Volumeneinheit befindlichen Moleküle der ersten Substanz, deren Geschwindigkeitspunkt in  $d\omega$  liegt. Zur selben Zeit mögen ebenfalls in der Volumeneinheit von der zweiten Substanz

$$(2) \quad F(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t) d\omega_1 = F_1 d\omega_1$$

Moleküle mit einem Geschwindigkeitspunkt in  $d\omega_1$  liegen. Die Masse eines Moleküles der ersten Substanz sei  $\mu_1$ , und  $\mu_2$  diejenige eines Moleküles der zweiten.

Im folgenden betrachten wir zunächst bloß Zusammenstöße zwischen Molekülen  $\mu_1$  mit Molekülen  $\mu_2$ , welche während der Zeit  $dt$  in der Volumeneinheit erfolgen; und unter diesen Zusammenstößen fassen wir vorläufig nur diejenigen ins Auge, die Boltzmann als die hervorgehobenen bezeichnet und die also den folgenden Bedingungen genügen. Vor dem Stoße, also zu Beginn von  $dt$ , soll der Geschwindigkeitspunkt des Moleküles  $\mu_1$  in  $d\omega$  und der von  $\mu_2$  in  $d\omega_1$  liegen, außerdem soll im Momente des Stoßes die Verbindungslinie der Mittelpunkte beider Moleküle eine bestimmte Richtung haben, sie

soll nämlich einer beliebigen Geraden innerhalb eines Kegels von sehr kleiner Öffnung  $d\lambda$  parallel sein.

Da die Zahl der hervorgehobenen Zusammenstöße während  $dt$  nur abhängt von der relativen Geschwindigkeit der Moleküle  $\mu_1$  gegen die Moleküle  $\mu_2$ , so denken wir uns mit Boltzmann die  $F_1 d\omega_1$  Moleküle  $\mu_2$  in Ruhe und nehmen an, daß sich die  $f d\omega$  Moleküle  $\mu_1$  mit der relativen Geschwindigkeit  $g$  bewegen. Um den Mittelpunkt jedes der  $f d\omega$  Moleküle  $\mu_1$  als Zentrum denken wir uns eine Kugel vom Radius  $\sigma$  gelegt, wobei  $\sigma$  die Summe der Radien eines Moleküles  $\mu_1$  und eines Moleküles  $\mu_2$  ist. Legt man nun in den Mittelpunkt jedes der  $f d\omega$  Moleküle  $\mu_1$  als Spitze einen Kegel, der mit dem Kegel  $d\lambda$ , was Öffnung und Richtung betrifft, identisch ist, so schneidet jeder dieser Kegel aus der zugehörigen Kugel vom Radius  $\sigma$  das Stück  $\sigma^2 d\lambda$  heraus. Für ein einziges bestimmtes der  $F_1 d\omega_1$  Moleküle erfolgt nun während  $dt$  ein hervorgehobener Zusammenstoß, wenn sich sein Mittelpunkt zu Beginn von  $dt$  in einem der zylinderförmigen Raumelemente befindet, die die Oberflächenelemente  $\sigma^2 d\lambda$  während  $dt$  durchstreichen. Für ein bestimmtes der  $F_1 d\omega_1$  Moleküle  $\mu_2$  ist also die Wahrscheinlichkeit eines hervorgehobenen Stoßes gleich dem Verhältnis des für seinen Mittelpunkt in der Volumeneinheit günstigen Raumes zu dem für ihn darin überhaupt möglichen Raum. Ist  $\vartheta$  der Winkel zwischen der Richtung  $g$  und der des Kegels  $d\lambda$ , so ist diese Wahrscheinlichkeit

$$(3) \quad \frac{f d\omega \sigma^2 d\lambda g \cos \vartheta dt}{1}.$$

Diese schon von Boltzmann angegebene Formel setzt voraus, daß für den Mittelpunkt des Moleküles  $\mu_2$  die Summe aller zylinderförmigen Raumelemente als günstiger Raum und die ganze Volumeneinheit als möglicher Raum zur Verfügung steht. Die letzte Formel wird daher für stark komprimierte Gase und Flüssigkeiten nicht mehr gelten.

Um für ein bestimmtes der  $F_1 d\omega_1$  Moleküle  $\mu_2$  die Wahrscheinlichkeit eines hervorgehobenen Zusammenstoßes genau zu berechnen, haben wir in analoger Weise vorzugehen, wie ich es bei einem früheren Problem tat, das ich<sup>1)</sup> in diesen

1) H. Happel, Ann. d. Phys. 26. p. 95. 1908.

Annalen behandelte. In derselben Weise wie dort (vergleiche speziell die Betrachtungen auf p. 100 und 101) ergibt sich, wie übrigens auch sofort ersichtlich ist, daß der in der Volumeneinheit mögliche Raum dargestellt wird durch

$$(4) \quad 1 - \frac{4}{3} \pi \sigma^3 \frac{N_1}{V} - \frac{4}{3} \pi \sigma_2^3 \frac{N_2}{V} + \dots$$

Hierbei ist  $\sigma_2$  der Durchmesser eines Moleküles  $\mu_2$ , analog bezeichnen wir mit  $\sigma_1$  den eines Moleküles  $\mu_1$ , und  $N_1/V$  bzw.  $N_2/V$  ist die Anzahl aller Moleküle der ersten bzw. zweiten Substanz in der Volumeneinheit. Die Punkte in (4) bedeuten höhere Potenzen von  $\frac{4}{3} \pi \sigma^3 N_1/V$  bzw. von Gliedern, die damit von gleicher Ordnung sind; wir dürfen im folgenden diese höheren Potenzen nicht vernachlässigen, es kommt uns aber auf die genauen Werte dieser Glieder nicht an. Um den für den Mittelpunkt des Moleküles  $\mu_2$  günstigen Raum zu finden, haben wir von der Summe aller Zylinder den Teil abzuziehen, der von den Deckungssphären der anderen Moleküle eingenommen wird, dabei hat die Deckungssphäre für ein Molekül  $\mu_1$  den Radius  $\sigma$  und für ein Molekül  $\mu_2$  den Radius  $\sigma_2$ . Der günstige Raum ist daher (vgl. die analogen Betrachtungen auf p. 100 und 101 meiner früheren Arbeit)

$$(5) \quad \left\{ f d\omega \sigma^2 d\lambda g \cos \vartheta dt \left( 1 - \left\{ \frac{4}{3} \pi \sigma^3 - \pi \left[ \frac{2}{3} \sigma_1^3 - \frac{\sigma_1^4}{4\sigma} \right] \right\} \frac{N_1}{V} - \left\{ \frac{4}{3} \pi \sigma_2^3 - \pi \left[ \frac{2}{3} \sigma_2^3 - \frac{\sigma_2^4}{4\sigma} \right] \right\} \frac{N_2}{V} + \dots \right) \right\},$$

wobei die Punkte wieder Glieder höherer Ordnung bedeuten, auf deren genauen Wert es uns nicht ankommt.

Der Quotient aus (4) und (5) stellt für ein einziges der  $F_1 d\omega_1$  Moleküle  $\mu_2$  die Wahrscheinlichkeit eines hervorgerufenen Zusammenstoßes während  $dt$  dar. Die Zahl dieser Zusammenstöße für alle  $F_1 d\omega_1$  Moleküle  $\mu_2$  ist daher

$$(6) \quad \left\{ d\nu = f F_1 d\omega d\omega_1 \sigma^2 d\lambda g \cos \vartheta dt \left( 1 + \pi \left[ \frac{2}{3} \sigma_1^3 - \frac{\sigma_1^4}{4\sigma} \right] \frac{N_1}{V} + \pi \left[ \frac{2}{3} \sigma_2^3 - \frac{\sigma_2^4}{4\sigma} \right] \frac{N_2}{V} + \dots \right) \right\}.$$

Durch jeden dieser Zusammenstöße wird die Zahl  $f d\omega$  der Moleküle  $\mu_1$  mit einem Geschwindigkeitspunkt in  $d\omega$  und



auch die Zahl  $F_1 d\omega_1$  der Moleküle  $\mu_2$  mit einem Geschwindigkeitspunkt in  $d\omega_1$  je um eine Einheit vermindert. Um die ganze Abnahme von  $f d\omega$  während  $dt$  durch beliebige Stöße mit Molekülen  $\mu_2$  zu erhalten, integrieren wir (6) über alle Elemente  $d\omega_1$  und alle  $d\lambda$ , für welche  $\vartheta$  ein spitzer Winkel ist. Das Resultat der Integration, bei der natürlich  $dt$ ,  $d\omega$  und die ganze in der runden Klammer stehende Größe als konstant anzusehen ist, bezeichnen wir mit  $f dv$ .

In analoger Weise ergibt sich die Abnahme  $f dn$  von  $f d\omega$  durch beliebige Zusammenstöße mit Molekülen  $\mu_1$ . Man findet für  $dn$  die Zahl der Zusammenstöße während  $dt$ , bei denen vor dem Stoße für das eine Molekül der Geschwindigkeitspunkt in  $d\omega$  und der des anderen in  $d\omega_1$  liegt, und wobei im Momente des Anpralles die Verbindungslinie der Zentra beider Teile parallel einer Geraden des Kegels  $d\lambda$  ist:

$$(7) \left\{ \begin{aligned} dn = f f_1 d\omega d\omega_1 \sigma_1^2 d\lambda g \cos \vartheta dt & \left( 1 + \frac{5}{12} \pi \sigma_1^3 \frac{N_1}{V} \right. \\ & \left. + \pi \left[ \frac{4}{3} \sigma^3 - \sigma_1 \sigma^2 + \frac{\sigma_1^3}{12} \right] \frac{N_2}{V} + \dots \right). \end{aligned} \right.$$

Hierbei ist  $f_1 d\omega_1 = f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t) d\omega_1$  die Zahl der Moleküle  $\mu_1$  in der Volumeneinheit, deren Geschwindigkeitspunkt zur Zeit  $t$  in  $d\omega_1$  liegt; die relative Geschwindigkeit ist wieder gleich  $g$ .

Konstruieren wir im Geschwindigkeitsraum für alle diejenigen Moleküle  $\mu_1$  und alle diejenigen Moleküle  $\mu_2$ , welche während  $dt$  einen hervorgehobenen Zusammenstoß erleiden, die Geschwindigkeitspunkte nach dem Stoß, so mögen sie für die Moleküle  $\mu_1$  in  $d\omega'$  und für die Moleküle  $\mu_2$  in  $d\omega'_1$  liegen. Es läßt sich nun auch in unserem Falle in derselben Weise, wie dies Boltzmann im zweiten Teil seiner Vorlesungen auf p. 225 tut, zeigen, daß

$$(8) \quad d\omega d\omega_1 = d\omega' d\omega'_1.$$

Die Größe  $f d\omega$  erleidet nun während  $dt$  nicht nur die durch  $f dv + f dn$  dargestellte Abnahme, sondern sie erfährt während derselben Zeit auch einen Zuwachs, den wir jetzt ermitteln wollen. Dazu betrachten wir mit Boltzmann die während der Zeit  $dt$  erfolgenden Zusammenstöße entgegengesetzter Art und zwar zunächst diejenigen zwischen Mole-



külen  $\mu_1$  mit Molekülen  $\mu_2$ . Bei einem solchen Stoß liegt zu Beginn von  $dt$  der Geschwindigkeitspunkt von  $\mu_1$  in  $d\omega'$ , während zur gleichen Zeit der von  $\mu_2$  in  $d\omega_1'$  liegt. Für einen Stoß entgegengesetzter Art ist außerdem noch nötig, daß die Verbindungslinie der Mittelpunkte beim Zusammenprall einer beliebigen Geraden des schon erwähnten Kegels  $d\lambda$  parallel ist. Ist in der Volumeneinheit

$$f(\xi', \eta', \zeta', t) d\omega' = f' d\omega'$$

die Anzahl der Moleküle  $\mu_1$ , die zur Zeit  $t$  mit ihrem Geschwindigkeitspunkt in  $d\omega'$  liegen, und stellt

$$F(\xi_1', \eta_1', \zeta_1', t) d\omega_1' = F_1' d\omega_1'$$

die Zahl der Moleküle  $\mu_2$  dar, deren Geschwindigkeitspunkt in  $d\omega_1'$  sich befindet, so ergibt sich mit Rücksicht auf (8) die Anzahl der Zusammenstöße entgegengesetzter Art zwischen Molekülen  $\mu_1$  und  $\mu_2$  während  $dt$  zu:

$$(9) \quad \left\{ d\nu' = f' F_1' d\omega d\omega_1 \sigma^2 d\lambda g \cos \vartheta dt \left( 1 + \pi \left[ \frac{2}{3} \sigma_1^3 - \frac{\sigma_1^4}{4\sigma} \right] \frac{N_1}{V} \right. \right. \\ \left. \left. + \pi \left[ \frac{2}{3} \sigma_2^3 - \frac{\sigma_2^4}{4\sigma} \right] \frac{N_2}{V} + \dots \right) \right\},$$

wobei  $g$  die relative Geschwindigkeit eines Moleküles  $\mu_1$  gegen ein Molekül  $\mu_2$  ebenso groß ist wie die früher mit  $g$  bezeichnete Größe. In (9) ist die in der runden Klammer stehende Größe genau identisch mit der Klammergröße in (6) und zwar gilt dies auch bezüglich der durch Punkte angedeuteten Glieder höherer Ordnung, wie leicht einzusehen ist.

Integriert man nun (9) über alle möglichen  $d\omega_1$  und  $d\lambda$ , während  $dt$ ,  $d\omega$  und natürlich auch die in der Klammer stehende Größe konstant bleiben, so erhält man  $f d\nu'$ , und dies ist die Zunahme, die  $f d\omega$  während  $dt$  durch alle möglichen Zusammenstöße zwischen Molekülen  $\mu_1$  und  $\mu_2$  erfährt.

Analog folgt, daß die Zunahme von  $f d\omega$  während  $dt$  durch Stöße mit Molekülen  $\mu_1$  sich darstellen läßt durch  $f d\nu'$  wo

$$(10) \quad \left\{ d\nu' = f' f_1' d\omega d\omega_1 \sigma_1^2 g \cos \vartheta d\lambda dt \left( 1 + \frac{5}{12} \pi \sigma_1^3 \frac{N_1}{V} \right. \right. \\ \left. \left. + \pi \left[ \frac{4}{3} \sigma^3 - \sigma_1 \sigma^2 + \frac{\sigma_1^3}{12} \right] \frac{N_2}{V} + \dots \right) \right\},$$

hierbei ist die Klammer die gleiche wie die in (7) und zwar trifft dies auch für die durch Punkte angedeuteten Glieder höherer Ordnung zu.

Für die Änderung von  $f d\omega$  während  $dt$  ergibt sich

$$(11) \quad \frac{\partial f}{\partial t} dt d\omega = \int dv' + \int dn' - \int dv - \int dn$$

und eine analoge Gleichung erhält man für  $(\partial F / \partial t) dt d\omega$ . Mit Rücksicht auf (6), (7), (9) und (10) erkennt man, daß der Zustand sicher dann stationär ist, falls für beliebige Werte der  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\xi_1$  usw. die folgenden drei Gleichungen bestehen

$$(12) \quad ff_1 = f'f'_1, \quad FF_1 = F'F'_1, \quad fF_1 = f'F'_1.$$

Diese Relationen sind, wie Boltzmann gezeigt hat, mit dem Maxwell'schen Verteilungsgesetze identisch. Damit ist gezeigt, daß auch für ein Gemisch von zwei den van der Waalschen Vorstellungen genügenden Gasen oder Flüssigkeiten das Maxwell'sche Verteilungsgesetz eine hinreichende Bedingung des Ruhezustandes ist.

Um zu zeigen, daß auch in unserem Falle die Gleichungen (12) bzw. das Maxwell'sche Verteilungsgesetz für den Ruhezustand auch notwendig sind, haben wir die Betrachtungen von Boltzmann in § 5 des ersten Teiles seiner Vorlesungen zu erweitern. Dabei wird sich zugleich die Gültigkeit des  $H$ -Theorems für solche Substanzen, wie wir sie hier betrachten, ergeben.

Für die Änderung der Größe

$$(13) \quad H = \int f d\omega l f + \int F_1 d\omega_1 l F_1$$

infolge der Zusammenstöße von Molekülen  $\mu_1$  mit Molekülen  $\mu_2$  ergibt sich durch Betrachtung der hervorgehobenen Stöße (vgl. die Entwicklungen bei Boltzmann):

$$(14) \quad d_1 H = \int (l f' + l F'_1 - l f - l F_1) dv.$$

Hier ist jedoch für  $dv$  nicht der von Boltzmann gefundene Wert einzusetzen, sondern der von uns in (6) erhaltene Betrag. Bei der Integration in (14) ist  $dt$  konstant zu halten,  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\xi_1$ ,  $\eta_1$ ,  $\zeta_1$  sind als Funktionen von  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\xi_1$ ,  $\eta_1$ ,  $\zeta_1$  anzusehen und es ist dann über alle möglichen Werte von  $d\omega$ ,  $d\omega_1$  und

zu integrieren. Da sich  $d_1 H$  auch durch Betrachtung der Größe entgegengesetzter Art ermitteln läßt und somit  $d_1 H$  auch gleich dem arithmetischen Mittel aus dem so erhaltenen Ausdrucke und aus (14) ist, so ergibt sich auch:

$$(15) \left\{ d_1 H = (1 + \dots) \frac{dt}{2} \int [l(f' F_1') - l(f F_1)] [f F_1 - f' F_1'] d\omega d\omega_1 \sigma^2 d\lambda g \cos \vartheta, \right.$$

wo die vor dem Integral in der runden Klammer stehende Größe genau identisch ist mit dem in (6) und (9) ebenfalls in einer runden Klammer stehenden Ausdruck.

Die Änderungen  $d_2 H$  und  $d_3 H$ , die verursacht werden durch Zusammenstöße von Molekülen  $\mu_1$  untereinander bzw. von Molekülen  $\mu_2$  untereinander, berechnen sich in analoger Weise. Für die gesamte Änderung von  $H$  findet man

$$dH = d_1 H + d_2 H + d_3 H.$$

Man erkennt nun, in derselben Weise wie bei Boltzmann, daß auch in unserem Falle, also für ein Gemisch von zwei den van der Waalsschen Vorstellungen genügenden Gasen oder Flüssigkeiten  $H$  beständig abnimmt oder höchstens konstant bleibt, letzteres ist nur dann der Fall, wenn die Gleichungen (12) erfüllt sind, wenn also das Maxwell'sche Verteilungsgesetz besteht. Dieses Gesetz ist also für den Ruhezustand notwendig und hinreichend. Es sei nochmals betont, daß, obwohl wir die Koeffizienten der höheren Potenzen von  $\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \frac{N_1}{V}$  usw. nicht angegeben haben, unsere Betrachtungen trotzdem für beliebige Volumina gelten.

Bisher haben wir angenommen, daß sich unser Gemisch immer nur in einer Phase, die gasförmig oder flüssig sein durfte, befand. Im folgenden betrachten wir den Fall, wo das Gemisch teils gasförmig, teils flüssig ist. Den Übergang zwischen beiden Phasen denken wir uns kontinuierlich.<sup>1)</sup> Wir denken uns also zwischen beiden eine größere Zahl von parallelen Schichten, die Dicke jeder Schicht soll sehr klein sein, aber jede soll noch eine größere Zahl von Molekülen enthalten. Wir nehmen zunächst an, der Ruhezustand sei

1) Vgl. C. Dieterici, Wied. Ann. 66. p. 826. 1898.

eingetreten und werde auch fernerhin erhalten, es soll also das ganze Gefäßvolumen konstant bleiben und außerdem soll Wärme weder zu- noch abgeführt werden. Es lassen sich nun die vorangehenden Betrachtungen auch jetzt noch sowohl auf die gasförmige als auch auf die flüssige Phase anwenden. In derselben Weise wie vorhin gelangt man auch jetzt zur Gleichung (11) und der entsprechenden für  $\partial F_1 / \partial t$ , nur ist dabei, da es sich jetzt um den Ruhezustand handelt, von vornherein

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial F_1}{\partial t} = 0$$

zu setzen. Als hinreichende Bedingung für das Bestehen von (11) und der entsprechenden Formel für  $\partial F_1 / \partial t$  ergeben sich auch jetzt die Beziehungen (12) und zwar gelten sie für beide Phasen, da dasselbe für die vorangehenden Gleichungen gilt. Stellt man nun den Ausdruck  $H$  für die eine oder andere Phase auf und drückt man aus, daß die Änderung  $dH$  verschwindet, so ergibt sich, daß dies nur dann der Fall ist, falls die Gleichungen (12) bestehen. *Diese Beziehungen, also das Maxwell'sche Verteilungsgesetz, sind also für den Ruhezustand unseres Gemisches und zwar für beide Phasen notwendig und hinreichend.*<sup>1)</sup>

Es bleibt jetzt noch übrig, zu untersuchen, ob das  $H$ -Theorem auch jetzt noch, wo zwei Phasen vorhanden sind, zutrifft. Wir nehmen dabei wieder an, daß das Volumen der ganzen Masse konstant erhalten werde und außerdem soll Wärme weder zu- noch weggeführt werden. Die Moleküle beider Substanzen in der Gasphase sollen anfangs zur Zeit  $t$  an allen Stellen mit gleicher Dichte verteilt sein, und überall sollen im Augenblick  $t$  die gleichen Bedingungen bestehen. Dasselbe soll zur Zeit  $t$  für die Moleküle beider Substanzen in der flüssigen Phase zutreffen. Die Konzentration und Dichte beider Phasen soll zur Zeit  $t$  dieselbe sein wie im Ruhezustand, und die Trennungsschicht bzw. Schichten, die einen kontinuierlichen Übergang beider Phasen vermitteln, sollen sich anfangs genau an derselben Stelle befinden wie im Endzustand. Von der Geschwindigkeitsverteilung nehmen wir

1) Vgl. G. Jäger, Ann. d. Phys. 4. p. 1071. 1903.

natürlich jetzt an, daß sie anfangs zur Zeit  $t$  noch nicht dieselbe ist wie im Ruhezustand. Die Geschwindigkeitsverteilung im Gase soll anfangs an allen Stellen die gleiche sein und dasselbe soll für die flüssige Phase zutreffen, doch braucht die Geschwindigkeitsverteilung zur Zeit  $t$  im Gase nicht durch dieselbe Funktion dargestellt zu werden wie in der Flüssigkeit. Die gesamte kinetische Energie der Gasphase soll aber anfangs die gleiche sein wie im Endzustand, und dasselbe soll für die Flüssigkeit zutreffen. Auch unter diesen einschränkenden Voraussetzungen ist es mir nicht gelungen, das  $H$ -Theorem im Fall zweier Phasen in aller Strenge zu beweisen, immerhin können die folgenden Betrachtungen dazu dienen, es als sehr plausibel hinzustellen.

Da die kinetische Energie der Gasphase, sowie ihre Dichte und Konzentration anfangs ebenso groß sind wie im Ruhezustand und da die van der Waalschen Kohäsionskräfte von der Geschwindigkeitsverteilung unabhängig sind und anfangs ebenso wirken wie im Gleichgewichtszustand, so erfährt während des auf die Anfangszeit folgenden Zeitelementes  $dt$  die Trennungsschicht von oben her denselben Druck wie im Ruhezustand. Genau ebenso folgt, daß auch der während  $dt$  von unten her ausgeübte Druck der gleiche ist wie im Endzustand. Die vom Gas her während  $dt$  gegen das Trennungsgebiet anprallenden Moleküle werden teilweise in dasselbe eindringen und also aus der Gasphase heraustreten. Sie werden aber in bezug auf Anzahl, Konzentration und Geschwindigkeitsverteilung vollkommen ersetzt durch diejenigen Moleküle, die während  $dt$  aus dem Grenzgebiet in die Gasphase eindringen; denn diese kommen aus dem obersten Teil der Trennungsschicht, wo die gleiche Konzentration, Dichte und Geschwindigkeitsverteilung herrscht wie im Gase. Das Analoge gilt für die Stelle, wo die Flüssigkeit an das Übergangsgebiet angrenzt. Durch die Anwesenheit der Trennungsschichten wird daher in beiden Phasen nichts geändert, dies gilt nicht nur für das Zeitelement  $dt$ , sondern auch für jeden folgenden Moment.

Die Veränderung, die die Geschwindigkeitsverteilung erfährt, kann demnach wieder so berechnet werden wie früher, die früheren Gleichungen gelten also auch jetzt noch. Die Größe  $H$  wird jetzt definiert durch

$$(16) \quad H = \sum \int f d\omega l f + \sum \int P_1 d\omega_1 l F_1.$$

Die Summenzeichen deuten an, daß die betreffenden Ausdrücke über beide Phasen zu erstrecken sind;  $f$  und  $P_1$  beziehen sich wieder wie früher auf die Volumeneinheit, hierdurch wird die Allgemeinheit der Betrachtung nicht eingeschränkt. Da sich auch die Änderung von  $H$  in derselben Weise wie früher berechnet, so folgt: *Die GröÙe  $H$  nimmt unter den angegebenen Bedingungen für unser Gemisch von zwei van der Waalschen Substanzen auch dann immer ab, falls sich dieses in zwei Phasen befindet.*

Wir behandeln nun die Frage: wie findet man für ein Gemisch von zwei van der Waalschen Substanzen die Entropie? Für eine einzige Substanz ist diese Aufgabe von Boltzmann und Planck<sup>1)</sup> gelöst; jedoch fehlt bei beiden der kinetische Beweis, daß die Entropie zunimmt. Wir nehmen an, daß sich unser Gemisch nur in einer Phase vom Volumen  $V$  befindet, diese darf gasförmig oder flüssig sein. Da  $N_1$  und  $N_2$  die Anzahl der Moleküle beider Substanzen ist, so ist die Zahl der Teile in der Volumeneinheit  $N_1/V$  bzw.  $N_2/V$ . Mit  $m_1$  und  $m_2$  bezeichnen wir die Molekulargewichte, während  $\mu_1$  und  $\mu_2$  wie schon erwähnt, die wirklichen Molekülmassen sein sollen, es ist dann

$$(17) \quad \frac{\mu_1}{m_1} = \frac{\mu_2}{m_2}.$$

Wir nehmen an, daß die Moleküle beider Substanzen im Gefäß gleichmäßig verteilt sind, und sich überall unter den gleichen Bedingungen befinden. Die Entropie  $S$  unseres Gemisches für einen beliebigen Zustand, der kein Ruhezustand zu sein braucht, wird definiert durch

$$(18) \quad S = - R \frac{\mu_1}{m_1} V l \left( Z \frac{1}{w} \right).$$

Hierbei ist  $R$  die universelle Gaskonstante.  $lZ$  ist der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit des Zustandes, d. h. es ist

$$(19) \quad lZ = \int f d\omega l f + \int F d\omega l F = H,$$

1) L. Boltzmann, Gastheorie, 2. Teil. p. 171. 1898; M. Planck, Berliner Sitzungsber. p. 633. 1908.

wobei sich, wie früher erwähnt,  $f$  und  $F$  auf die Volumeneinheit beziehen. Die Größe  $w$  ist das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit, daß sich die  $N_1/V$ -Moleküle der ersten und die  $N_2/V$ -Moleküle der zweiten Substanz sich im Gefäß in der Volumeneinheit befinden zu der Wahrscheinlichkeit, daß sich jedes der  $N_1/V$ - und auch jedes der  $N_2/V$ -Moleküle in einem besonderen Raum befindet und zwar sollen alle diese Räume das Volumen Eins haben und es sollen sich außer dem einen Molekül keine anderen darin befinden. Da, wie sofort ersichtlich, und wie übrigens auch aus dem folgenden hervorgeht,  $w$  nicht von der Geschwindigkeitsverteilung abhängt und für unveränderliches Volumen konstant ist, so nimmt die Entropie unseres gasförmigen oder flüssigen Gemisches, da sie, abgesehen von einer Konstanten mit  $-H$  proportional ist, beständig zu oder sie ist konstant. Die Voraussetzungen hierbei sind die gleichen wie beim  $H$ -Theorem. *Damit wäre der Satz vom Wachsen der Entropie für ein Gemisch von zwei van der Waalsschen Substanzen (wenn auch nicht in voller Allgemeinheit) kinetisch abgeleitet.* Man erkennt sofort, daß sich dieser Satz auch dann kinetisch beweisen läßt, wenn sich das Gemisch in mehreren Phasen befindet.

Im folgenden setzen wir voraus, daß sich die Substanz im Ruhezustand befindet. Um die Entropie  $S$  zu berechnen, haben wir zunächst  $Z$  und dann  $lw$  zu ermitteln. Da nach dem für den Ruhezustand gültigen Maxwell'schen Verteilungsgesetz:

$$f = a e^{-h \mu_1 c_1^2}, \quad F = A e^{-h \mu_2 c_2^2}$$

ist, so hat man (vgl. Boltzmann, Vorlesungen I. p. 59)

$$(20) \quad lZ = \frac{N_1}{V} l(a) + \frac{N_2}{V} l(A) - \frac{3}{2} \left( \frac{N_1}{V} + \frac{N_2}{V} \right).$$

Ferner ist, falls  $n_1$  und  $n_2$  durch die Beziehungen

$$(21) \quad n_1 m_1 = N_1 \mu_1, \quad n_2 m_2 = N_2 \mu_2$$

definiert werden:

$$(22) \quad a = \frac{N_1}{V} \sqrt{\frac{N_1^3 \mu_1^3}{8 n_1^3 R^3 T^3 \pi^3}}, \quad A = \frac{N_2}{V} \sqrt{\frac{N_2^3 \mu_2^3}{8 n_2^3 R^3 T^3 \pi^3}}$$



Für die in  $S$  auftretende Größe  $VI(Z)$  ergibt sich also:

$$(23) \quad \begin{cases} VI(Z) = N_1 l \left( \frac{N_1 \mu_1}{V} T^{-3/2} \right) \\ \quad + N_2 l \left( \frac{N_2 \mu_2}{V} T^{-3/2} \right) + N_1 C_1 + N_2 C_2, \end{cases}$$

wo die Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  unabhängig von  $V$ ,  $T$  und  $N_1$ ,  $N_2$  sind, was man mit Rücksicht auf (21) sofort erkennt, von  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  dagegen sind  $C_1$  und  $C_2$  abhängig.

Wir gehen jetzt über zur Berechnung von  $lv$ . Für das erste der  $N_1/V$ -Moleküle der ersten Substanz, die sich in der Volumeneinheit befinden, steht dieser Raum vollständig zur Verfügung. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich das betreffende Molekül hierin befindet, zur Wahrscheinlichkeit, daß es sich in einem davon verschiedenen Raum vom Volumen Eins befindet, ist also  $1/V$ . Für das zweite der  $N_1/V$ -Moleküle ist das Verhältnis dieser Wahrscheinlichkeiten, also die relative Wahrscheinlichkeit  $= (1 - \frac{4}{3} \pi \sigma_1^3) : 1$ , da für es in der Volumeneinheit nur das Gebiet  $1 - \frac{4}{3} \pi \sigma_1^3$  zur Verfügung steht. Bildet man nun auch für alle anderen der  $N_1/V$ -Moleküle diese relative Wahrscheinlichkeit, so würde das Produkt aller dieser relativen Wahrscheinlichkeiten die Größe  $w$  darstellen, falls die zweite Substanz nicht vorhanden wäre. Unter dieser Voraussetzung wäre also  $w$  identisch mit dem Ausdruck

$$(24) \quad \left(1 - \frac{4}{3} \pi \sigma_1^3\right) \left(1 - 2 \frac{4}{3} \pi \sigma_1^3\right) \dots \left(1 - \left(\frac{N_1}{V} - 1\right) \frac{4}{3} \pi \sigma_1^3\right),$$

wobei Glieder höherer Ordnung vernachlässigt sind.

Für das erste Molekül der zweiten Substanz steht in der Volumeneinheit der Raum

$$1 - \frac{N_1}{V} \frac{4}{3} \pi \sigma^3$$

zur Verfügung und die relative Wahrscheinlichkeit für dieses Molekül ist daher

$$(25) \quad \frac{1 - \frac{N_1}{V} \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{1}.$$

Für das zweite Molekül der zweiten Substanz ist diese relative Wahrscheinlichkeit

$$(26) \quad \frac{1 - \frac{N_1}{V} \frac{4}{3} \pi \sigma^3 - \frac{4}{3} \pi \sigma_2^3}{1}$$



und für das letzte, also das  $N/V^w$  Molekül der zweiten Substanz ergibt sich diese relative Wahrscheinlichkeit zu

$$(27) \quad \frac{1 - \frac{N_1}{V} \frac{4}{3} \pi \sigma^3 - \left( \frac{N_2}{V} - 1 \right) \frac{4}{3} \pi \sigma_2^3}{1}.$$

Da  $1/w$  gleich dem Produkt aller Einzelwahrscheinlichkeiten ist, so hat man, falls man ausmultipliziert und Größen höherer Ordnung vernachlässigt

$$w = 1 - \frac{4}{3} \pi \sigma_1^3 \left[ 1 + 2 + 3 + \dots + \left( \frac{N_1}{V} - 1 \right) \right] - \frac{N_1 N_2}{V^2} \frac{4}{3} \pi \sigma^3 - \frac{4}{3} \pi \sigma_2^3 \left[ 1 + 2 + 3 + \dots + \left( \frac{N_2}{V} - 1 \right) \right],$$

$$(28) \quad w = 1 - \frac{2}{3} \pi \sigma_1^3 \left( \frac{N_1}{V} \right)^2 - \frac{4}{3} \pi \sigma^3 \frac{N_1 N_2}{V^2} - \frac{2}{3} \pi \sigma_2^3 \left( \frac{N_2}{V} \right)^2.$$

Dieser Ausdruck für  $w$  würde übrigens auch dann noch gelten, wenn der Ruhezustand nicht vorhanden ist, vorausgesetzt, daß die bei der Ableitung des  $H$ -Theorems gemachten Annahmen erfüllt sind. Setzt man noch

$$(29) \quad \frac{2}{3} \pi \sigma_1^3 = b_{11} \mu_1, \quad \frac{2}{3} \pi \sigma^3 = b_{12} \sqrt{\mu_1 \mu_2}, \quad \frac{2}{3} \pi \sigma_2^3 = b_{22} \mu_2,$$

so erhält man für die in  $S$  auftretenden Größe  $V l(1/w)$

$$(30) \quad V l \left( \frac{1}{w} \right) = + b_{11} \mu_1 \frac{N_1^2}{V} + 2 b_{12} \sqrt{\mu_1 \mu_2} \frac{N_1 N_2}{V} + b_{22} \mu_2 \frac{N_2^2}{V}.$$

Mit Rücksicht auf (23) und (30) ergibt sich nun für  $S$  der Wert, falls man mit  $c_{v_1}$  und  $c_{v_2}$  die molekularen spezifischen Wärmen bezeichnet:

$$(31) \quad \left\{ \begin{aligned} S &= n_1 \left[ c_{v_1} l T + R l \frac{V}{(n_1 + n_2) c_1} + k_1 \right] \\ &+ n_2 \left[ c_{v_2} l(T) + R l \left( \frac{V}{(n_1 + n_2) c_1} \right) + k_2 \right] \\ &- (n_1 + n_2) R \frac{b_{11} m_1 \frac{n_1^2}{n_1 + n_2} + 2 b_{12} \sqrt{m_1 m_2} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} + b_{22} m_2 \frac{n_2^2}{n_1 + n_2}}{V}, \end{aligned} \right.$$

hier sind unter

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

die Konzentrationen zu verstehen.  $k_1$  und  $k_2$  sind zwei Konstante, die auch von  $n_1$  und  $n_2$  unabhängig sind. Die letzte Formel gibt für den Ruhezustand den Wert der Entropie für ein den van der Waalsschen Anschauungen genügendes Gemisch.

Um nun noch zu zeigen, daß  $dS$  auch gleich  $dQ/T$  ist, wo  $dQ$  eine unendlich kleine, bei einem reversiblen Vorgang zugeführte Wärmemenge bedeutet, hat man nur die Betrachtungen von Boltzmann in § 21 des zweiten Teiles seiner Vorlesungen für unser Gemisch zu erweitern. Mit Rücksicht auf (31) ergibt sich dann ohne Mühe  $dS = dQ/T$ .

Will man die thermodynamischen Eigenschaften eines binären Gemisches behandeln, das sich in einer oder mehreren Phasen befindet, von denen jedoch keine fest sein soll, so gelingt dies bekanntlich, falls man die folgenden Sätze als gegeben annimmt.

1. Die beiden Hauptsätze.
2. Die Zustandsgleichung.
3. Für die erste und zweite Substanz die Abhängigkeit der spezifischen Wärme  $c_{v_1}$  und  $c_{v_2}$  bei konstantem Volumen von der Temperatur im idealen Gaszustand. (Von  $V$  sind bekanntlich  $c_{v_1}$  und  $c_{v_2}$  im idealen Gaszustand unabhängig.)
4. Den Satz, daß im idealen Gaszustand die Energie des Gemisches, das die absolute Temperatur  $T$  haben möge, gleich ist der Summe der Energien beider in getrennten Räumen befindlichen Gase, falls beiden die Temperatur  $T$  zukommt.
5. Den Satz, der für den idealen Gaszustand die Beziehung zwischen der Entropie des Gemisches und den Entropien der Einzelgase angibt.

Im Vorangehenden ist der zweite Hauptsatz für die van der Waalsschen Voraussetzungen (wenn auch nicht in seiner vollen Allgemeinheit) kinetisch abgeleitet. Der unter 5. erwähnte Satz folgt aus (31). Die übrigen eben genannte Sätze lassen sich gleichfalls kinetisch beweisen.<sup>1)</sup> Wäre nun der zweite Hauptsatz allgemein bewiesen, so könnten unter Zugrundelegung der van der Waalsschen Annahmen nun auch alle für ein binäres Gemisch thermodynamisch abgeleiteten Sätze (Gleichgewichtsbedingungen, Sätze über verdünnte Lösungen usw.) als kinetisch bewiesen angesehen werden; denn diese Sätze sind Folgerungen aus den unter 1. bis 5. erwähnten Beziehungen.

Tübingen, Juni 1910.

1) M. Planck, l. c.

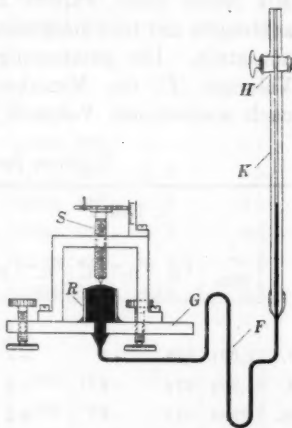
(Eingegangen 7. Mai 1910.)

### 3. Über das Volumen von Quecksilbermanisken; von Karl Scheel und Wilhelm Heuse.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Bei gasvolumenometrischen Messungen ist das Volumen der begrenzenden Quecksilbermanisken vielfach von einer Größenordnung, die merklich in die Rechnungen eingeht. Wir haben das Volumen solcher Menisken in mehreren Fällen experimentell ermittelt und gefunden, daß es innerhalb der Beobachtungsfehler durch Rohrweite und Meniskushöhe eindeutig bestimmt ist.

Der Meniskus wurde (vgl. Figur) am oberen, glatt abgeschliffenen Ende eines vertikal auf eine Grundplatte *G* aufgekitteten Rohres *R* erzeugt. Zu diesem Zwecke kommunizierte das Rohr durch eine Glasfeder *F* mit einem vertikal aufgestellten engen Glasrohr *K*, das am oberen Ende durch einen Hahn *H* abgeschlossen werden konnte. Durch Druckänderung im Rohre *K* konnte Quecksilber zwischen *K* und *R* bewegt und der Meniskus oberhalb *R* in beliebiger Höhe eingestellt werden. Die übergeführten Quecksilbermengen ergaben sich aus den Niveauänderungen der Quecksilberkuppe in *K*, welche an einem hintergelegten Maßstab abgelesen wurden. Das Rohr *K* war genügend zylindrisch; sein Querschnitt war durch Auswägen zu 3,013 qmm bestimmt worden.



Als Ausgangslage für die Berechnung der übergeführten Quecksilbermengen diente die Einstellung der Quecksilberkuppe in  $K$ , welche einem Meniskus vom Volumen Null entsprach. Sie wurde dadurch herbeigeführt, daß man eine plane Glasplatte auf den abgeschliffenen oberen Rand von  $R$  preßte, wobei darauf zu achten war, daß das Quecksilber unterhalb der Glasplatte auch wirklich den ganzen Rohrquerschnitt ausfüllte. Die auf solche Weise am Anfang jeder Beobachtungsreihe gefundene Ausgangslage konnte am Schluß der Reihe innerhalb eines cmm bestätigt werden.

Die Höhe des Quecksilbermeniskus oberhalb  $R$  wurde mit einem Sphärometer bestimmt. Das untere Ende der Sphärometerschraube war zu einer Spitze ausgebildet; eingestellt wurde auf Berührung der Spitze mit ihrem Spiegelbild in der Mitte der Meniskusfläche. Die Höhe Null ergab sich aus der Einstellung auf eine Glasplatte bekannter Dicke, welche auf den Rand des Rohres  $R$  aufgelegt wurde.

Zu den Beobachtungen dienten fünf Rohre von verschiedener Weite:  $2r = 23,70$ ;  $20,75$ ;  $18,40$ ;  $16,05$ ;  $13,90$  mm. Mit jedem Rohr wurden zwei Reihen von je 5 bis 7 Beobachtungen mit teils steigendem (st.), teils fallendem (f.) Meniskus angestellt. Die zusammengehörigen Werte von Höhe ( $h$ ) und Volumen ( $V$ ) des Meniskus sind in der folgenden Tabelle, nach wachsendem Volumen geordnet, aufgeführt.

Volumen der Menisken in cmm.

1. Reihe.					2. Reihe.				
	$h$ mm	$V_B$	$V_B - V_L$	$V_B - V_{Tab.}$		$h$ mm	$V_B$	$V_B - V_L$	$V_B - V_{Tab.}$
$2r = 23,70$									
f.	1,601	528	-6	+2	st.	1,773	589	-7	0
f.	1,992	674	-4	+2	f.	1,963	659	-7	-1
st.	1,996	675	-4	+2	st.	2,023	683	-7	-1
st.	2,350	818	0	+2	f.	2,433	847	-5	-3
f.	2,371	826	0	+2	st.	2,552	899	-2	-1
st.	2,681	958	+3	+2	st.	2,656	942	-3	-4
st.	2,697	969	+5	+3					

Volumen der Menisken in mm.

1. Reihe				2. Reihe			
$h$ mm	$V_B$	$V_B - V_L$	$V_B - V_{Tab.}$	$h$ mm	$V_B$	$V_B - V_L$	$V_B - V_{Tab.}$
$2r = 20,75$							
f. 1,409	335	-7	0	f. 1,605	339	-5	+1
st. 1,642	396	-8	-2	f. 2,022	508	-2	+2
f. 2,390	617	-3	-2	st. 2,334	602	0	+1
f. 2,795	754	+2	-2	f. 2,598	689	+3	+2
st. 2,822	765	+4	0	st. 2,683	717	+3	+1
				st. 2,775	749	+3	0
$2r = 18,40$							
f. 1,605	295	-4	-1	f. 1,921	366	+1	+3
f. 1,619	298	-4	-1	st. 2,084	402	+1	0
st. 1,700	316	-3	0	f. 2,462	491	0	-1
st. 2,132	412	-1	0	st. 2,514	504	0	-1
f. 2,174	420	-2	-1	st. 2,628	535	+2	0
st. 2,600	527	+1	-1				
$2r = 16,05$							
f. 1,617	225	+4	+6	f. 1,488	202	+1	+4
st. 2,021	289	+5	+5	f. 1,794	250	+3	+5
f. 2,165	315	+7	+6	f. 2,344	346	+6	+5
st. 2,706	418	+8	+4	st. 2,350	347	+5	+3
f. 2,727	423	+8	+4	st. 2,733	424	+8	+4
st. 2,937	469	+10	+5	st. 2,895	462	+12	+7
$2r = 13,90$							
f. 1,665	163	-1	0	f. 1,723	171	+1	0
f. 2,123	220	+3	+2	st. 1,950	193	+2	+1
st. 2,406	258	+2	-1	f. 2,237	234	+2	0
f. 2,647	293	+3	0	st. 2,535	279	+5	+2
st. 2,683	299	+3	-1	st. 2,558	280	+3	0
				st. 2,652	294	+3	-1

Zur Darstellung der Beobachtungen hat Hr. Th. Lohnstein folgende Formel aufgestellt<sup>1)</sup>:

$$V = h \pi \left[ r^2 + \varphi(h) (r^2 - \psi(h)) e^{-\frac{r \sqrt{2\mu_1}}{a}} - r \sqrt{\mu_2} \sqrt{2a^2 - \mu_2 h^2} \right],$$

wo

$$\varphi(h) = \frac{8\mu_1}{1 + \sqrt{1 - \frac{\mu_1 h^2}{2a^2}}} \cdot e^{-2+2\sqrt{1 - \frac{\mu_1 h^2}{2a^2}}}$$

und

$$\psi(h) = \frac{a^2 - \mu_2 h^2}{\sqrt{\mu_2} \sqrt{2a^2 - \mu_2 h^2}}$$

und die Zahlenfaktoren

$$\mu_1 = 0,8, \quad \mu_2 = 0,85, \quad a = 2,5$$

angenommen sind.

Die mit  $V_B - V_L$  überschriebenen Spalten geben die Abweichungen der beobachteten Volumina von den nach der Lohnsteinschen Formel berechneten. Die Abweichungen zeigen einen kleinen systematischen Gang und wachsen mit zunehmender Meniskushöhe; dieser Gang mag davon herrühren, daß die die Quecksilberkuppe begrenzende scharfe Kante keine ideale mathematische Linie ist. Wir haben diese Abweichungen graphisch ausgeglichen und sie alsdann den nach der Lohnsteinschen Formel berechneten Werten hinzugefügt. Das Ergebnis ist in der am Schluß dieser Mitteilung gegebenen Tabelle enthalten, welche also die Gesamtheit unserer Beobachtungen darstellt. Aus den unter  $V_B - V_{Tab.}$  in der vorstehenden Zusammenstellung aufgeführten Abweichungen der beobachteten Volumina von den aus der Tabelle entnommenen kann man wohl noch für einzelne Rohre kleine übrigbleibende systematische Differenzen erkennen, die vielleicht davon herrühren, daß wegen der Abweichung des Querschnitts der Rohre von der Kreisgestalt die Rohrdurchmesser nicht genauer als auf 0,05 mm bestimmbar sind.

Zwischen den Beobachtungen bei steigendem und fallendem Meniskus ist ein systematischer Unterschied nicht erkennbar.

1) Th. Lohnstein, Ann. d. Phys. 33. p. 296. 1910.

Volumen des Meniskus in cmm.

Höhe des Meniskus in mm	Durchmesser des Rohres in mm										
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1,6	157	185	214	245	280	318	356	398	444	492	541
1,7	169	198	229	263	300	340	381	426	475	526	579
1,8	181	211	244	281	320	362	407	455	507	560	616
1,9	194	225	261	300	341	385	433	484	539	595	654
2,0	206	240	278	319	362	409	460	513	571	631	694
2,1	219	256	295	338	384	434	487	543	604	667	735
2,2	233	271	313	358	406	459	515	574	637	704	776
2,3	247	287	331	379	430	485	544	606	672	742	817
2,4	262	303	350	400	454	511	573	639	708	781	859
2,5	276	320	369	422	478	538	602	672	745	821	903
2,6	291	338	388	444	503	565	633	706	782	862	948

(Eingegangen 16. Juni 1910.)

#### 4. Zur Berechnung von Quecksilbermenisken; von Theod. Lohnstein.

Zur Berechnung der Oberflächenformen, die durch die gemeinsame Wirkung der Kapillarkräfte und der Schwere entstehen, dient eine partielle Differentialgleichung, die sich durch bekannte Funktionen nicht integrieren läßt und dies nicht einmal in dem Spezialfall der Rotationsflächen, wo sie in eine gewöhnliche Differentialgleichung übergeht. Man ist daher auf Annäherungen angewiesen, wobei man, um zu brauchbaren Formeln zu gelangen, je nach den Größenverhältnissen der bei den Versuchen benutzten Gefäße verschiedene Wege einschlagen muß. Speziell die in der vorhergehenden Mitteilung der Herren Scheel und Heuse benutzte Formel ist von mir auf folgende Weise entwickelt worden.

Rechnet man die Ordinaten  $y$  in der Richtung der Schwere positiv, und nimmt man als Abszisse  $x$  die Entfernung eines Punktes von der Rotationsachse, so lautet die Differentialgleichung, welche die Meridiankurve einer Oberfläche von der Art der Quecksilberkuppen definiert:

$$(1) \quad \frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}} + \frac{y'}{x(1+y'^2)^{1/2}} = \frac{2}{a^2}(h_0 + y),$$

worin  $a$  die aus der Kapillaritätstheorie bekannte Konstante von der Dimension einer Länge und  $h_0$  ebenfalls eine Längengröße ist, die von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängt und mit dem Krümmungshalbmesser  $\varrho_0$  des Oberflächenscheitels durch die Beziehung

$$\varrho_0 h_0 = a^2$$

verbunden ist.

Nennt man  $\vartheta$  den Winkel, den die Tangente der Meridiankurve im Punkte  $(x, y)$  mit der Horizontalebene bildet, so ergibt sich aus (1) für das Volumen  $V$  der Oberflächenkappe, die durch eine in der Entfernung  $y$  vom Oberflächenscheitel



gelegte Horizontalebene abgeschnitten wird, folgender strenge Ausdruck:

$$(2) \quad V = \pi x^2(y + h_0) - \pi x a^2 \sin \vartheta.$$

Da  $y$  nach (1) durch  $x$  und  $h_0$  eindeutig bestimmt ist, so ist umgekehrt  $h_0$  als Funktion von  $x$  und  $y$  zu betrachten; letzteres gilt, wie leicht einzusehen, auch von  $\sin \vartheta$ , so daß das in Rede stehende Volumen durch (2) als Funktion der Koordinaten  $x$ ,  $y$  und der Kapillaritätskonstante  $a$  definiert ist.

Für den Größenbezirk der Röhrenhalbmesser  $r$ , in dem die Versuche der Herren Scheel und Heuse sich bewegen, kommen die Entwicklungen in Betracht, die ich in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> gegeben habe; sie sollen hier dem gegenwärtigen praktischen Zweck angepaßt werden. Es wurden damals folgende, solange  $\vartheta \leq \pi/2$ , für jeden positiven Wert von  $h_0$  gültigen Ungleichheiten abgeleitet:

$$a^2 > \frac{\frac{3}{4}y^2 + h_0 y}{1 - \cos \vartheta}, \quad a^2 < \frac{y^2 + h_0 y}{1 - \cos \vartheta}$$

oder

$$\frac{\frac{3}{4}y^2 + h_0 y}{a^2} < 1 - \cos \vartheta < \frac{y^2 + h_0 y}{a^2}.$$

Setzt man demnach

$$(3) \quad 1 - \cos \vartheta = \frac{\mu \cdot y^2 + h_0 y}{a^2},$$

so ist  $\mu$  eine Funktion von  $x$  und  $y$ , deren Werte, falls  $\vartheta \leq \pi/2$ , stets zwischen den Grenzen  $\frac{3}{4}$  und 1 liegen. Mit Hilfe der Potenzreihe, die  $y$  in der Umgebung von  $x = 0$  als Funktion von  $x$  darstellt, läßt sich zeigen, daß  $\mu$  für  $x = 0$ ,  $y = 0$  genau  $= \frac{3}{4}$  ist, und ferner läßt sich durch Diskussion der Differentialgleichung (1) nachweisen, daß  $\mu$  von  $x = 0$  bis  $\vartheta = \pi/2$  und wahrscheinlich sogar bis  $\vartheta = \pi$  stetig wächst und auch die Ungleichheit  $\mu < 1$  wohl bis zu  $\vartheta = \pi$  Geltung behält.

Auf diesem Umstand, daß die Werte von  $\mu$  innerhalb relativ enger Grenzen liegen, beruht die Möglichkeit, aus (2) eine Formel abzuleiten, die zur annähernden Berechnung von Quecksilbermanisken in Röhren von 12–30 mm Durchmesser gut verwendbar ist. Gleichung (3) dient dabei einem doppelten

1) Th. Lohnstein, Wied. Ann. 53. p. 1062–1073. 1894.

Zweck; einmal erlaubt sie  $\sin \vartheta$  aus (2) zu eliminieren, sodann definiert sie, als Differentialgleichung aufgefaßt,  $x$  als Funktion von  $y$  und  $h_0$  und setzt uns dadurch in den Stand,  $h_0$  seinerseits als Funktion von  $x$  und  $y$  darzustellen und den resultierenden Ausdruck in (2) einzuführen. Aus (3) folgt nämlich

$$(4) \quad \operatorname{ctg} \vartheta = \frac{a^2 - \mu y^2 - h_0 y}{\sqrt{(\mu y^2 + h_0 y)(2a^2 - \mu y^2 - h_0 y)}}.$$

Wäre  $\mu$  konstant, so ließe sich Gleichung (4) durch eine einfache Quadratur integrieren; dadurch, daß man  $\mu$  in (4) durch einen Mittelwert  $\mu_1$  für das in Betracht kommende Größengebiet  $(x, y)$  ersetzt, wird sich somit eine annähernde Integration von (4) bewirken lassen. Zu diesem Ende müssen die Grenzen der  $\mu$ -Werte allerdings noch näher aneinander gerückt werden. Aber selbst bei konstantem  $\mu = \mu_1$  wird der funktionale Zusammenhang zwischen  $x$  und  $y$  noch durch ein elliptisches Integral vermittelt, eine Darstellung, die für die physikalische Praxis nicht recht brauchbar ist. Für unsere Zwecke läßt sich jedoch die Integration in ausreichender Annäherung mit Hilfe einfacherer Funktionen bewirken. Wir machen uns dabei die Tatsache zunutze, daß  $h_0$  für Flüssigkeitsoberflächen von den hier betrachteten Dimensionen Werte besitzt, die gegen  $a$  und die an der Randzone vorhandenen Werte von  $y$  als klein betrachtet werden können. Durch Umformungen, die den zur Grenzenbestimmung von  $h_0$  in der oben erwähnten Arbeit<sup>1)</sup> ausgeführten ganz ähnlich sind, erhält man so:

$$\begin{aligned} \sqrt{\mu_1} x = & -a \left( \sqrt{2} - \sqrt{2 - \mu_1 \frac{y^2}{a^2}} \right) \\ & + \frac{a}{\sqrt{2}} \log \frac{8 \mu_1 y}{h_0 \left( 1 + \sqrt{1 - \mu_1 \frac{y^2}{2a^2}} \right)}, \end{aligned}$$

und hieraus weiter:

$$(5) \quad h_0 = \frac{8 \mu_1 y}{1 + \sqrt{1 - \frac{\mu_1 y^2}{2a^2}}} e^{-\frac{x \cdot \sqrt{2} \cdot \mu_1}{a} - 2 + 2 \sqrt{1 - \frac{\mu_1 y^2}{2a^2}}}.$$

1) Th. Lohnstein, l. c. p. 1068 u. 1069.

Die Größe  $\mu_1$  in (5) ist, wie nochmals betont sei, eine Mittelzahl der Werte, welche die durch (3) definierte Funktion  $\mu$  längs der ganzen Meridiankurve annimmt.<sup>1)</sup>

Aus Gleichung (3) ergibt sich ferner:

$$(6) \quad \sin \vartheta = \frac{1}{a^2} \sqrt{(\mu y^2 + h_0 y)(2a^2 - \mu y^2 - h_0 y)}.$$

Auch hierin wollen wir die Funktion  $\mu$  durch eine Konstante ersetzen, die mit  $\mu_2$  bezeichnet werde. Sie muß von  $\mu_1$  verschieden gewählt werden, da sie anders definiert ist als dieses; da sich nämlich  $x, y, \vartheta$  in Gleichung (2) lediglich auf die Punkte beziehen, in denen die Röhrenwand von der Flüssigkeitsoberfläche geschnitten wird, so ist  $\mu_2$  ein Mittelwert nur der zugehörigen Randwerte von  $\mu$ .

Da  $h_0$  für die verwendeten Röhren eine kleine Größe ist, so kann man die rechte Seite von Gleichung (6) nach Potenzen von  $h_0$  entwickeln. Behält man von dieser Entwicklung nur die ersten beiden Glieder bei und vereinigt, den resultierenden Ausdruck für  $\sin \vartheta$  in (2) eintragend, die beiden  $h_0$  enthaltenden Glieder, ersetzt man weiterhin  $h_0$  durch seinen Wert nach (5), so erhält man

$$(7) \quad \left\{ V = y \pi \left[ x^2 + \varphi(y)(x^2 - \psi(y)x) e^{-\frac{x\sqrt{2\mu_1}}{a}} - x\sqrt{\mu_2} \sqrt{2a^2 - \mu_2 y^2} \right], \right.$$

worin

$$\varphi(y) = \frac{8\mu_1}{1 + \sqrt{1 - \frac{\mu_1 y^2}{2a^2}}} e^{-2 + 2\sqrt{1 - \frac{\mu_2 y^2}{2a^2}}},$$

und

$$\psi(x) = \frac{a^2 - \mu_2 y^2}{\sqrt{\mu_2} \sqrt{2a^2 - \mu_2 y^2}}$$

gesetzt ist.

1) Setzt man den Faktor von  $y$  in der obigen Gleichung (5)  $= 4\mu_1 E$ , so wird eine noch bessere Annäherung erzielt durch den Ausdruck

$$(8a) \quad h_0 = \frac{4\mu_1 E}{(1-E)^2} y.$$

Schreibt man in (7) für  $y$   $h$  und für  $x$   $r$ , so ergibt sich die in der Abhandlung des Hrn. Scheel und Heuse mitgeteilte Formel.

Es handelt sich nunmehr darum, die Konstanten  $\mu_1$  und  $\mu_2$  zweckentsprechend zu bestimmen. Zu diesem Ende setzen wir das erste Integral der Differentialgleichung (1) in folgender Form an:

$$1 - \cos \vartheta = f_0(y) + \frac{f_1(y)}{x} + \frac{f_2(y)}{x^2} + \dots$$

Differentialgleichung (1) läßt sich andererseits schreiben:

$$-\frac{d \cos \vartheta}{dy} + \frac{\sin \vartheta}{x} = \frac{2}{a^2} (h_0 + y);$$

ihre linke Seite wird daher, wenn wir vorstehende Entwicklung in sie einsetzen und dabei berücksichtigen, daß

$$\frac{dx}{dy} = \operatorname{ctg} \vartheta$$

ist, ebenfalls in eine nach fallenden Potenzen von  $x$  fortschreitende Reihe übergehen. Durch Koeffizientenvergleich erhalten wir so zur Bestimmung der einzelnen  $f_n(y)$  Differentialgleichungen erster Ordnung, die nacheinander durch reine Quadraturen integrabel sind. Man findet so:

$$f_0(y) = \frac{y^2 + 2 h_0 y}{a^2},$$

$$f_1(y) = -\frac{1}{a^2} \int_0^y \sqrt{(y^2 + 2 h_0 y)(2 a^2 - y^2 - 2 h_0 y)} dy,$$

$$f_2(y) = 0.$$

Ist  $r$  so groß wie bei den von den Herren Scheel und Heuse benutzten Röhren, so kann man die Entwicklung hier abbrechen. Für die Funktion

$$\mu = \frac{a^2}{y^3} (1 - \cos \vartheta) - \frac{h_0}{y}$$

ergibt sich somit:

$$(8) \quad \mu = 1 + \frac{h_0}{y} - \frac{1}{x y^2} \int_0^y \sqrt{(y^2 + 2 h_0 y)(2 a^2 - y^2 - 2 h_0 y)} dy.$$

Da  $h_0$  klein gegen  $a$  und die in Betracht kommenden Werte von  $y$  ist und es sich für uns nur darum handelt, eine Unterlage für die Schätzung der Wertschwankungen von  $\mu$  zu gewinnen, so kann man in dem in (8) auftretenden Integral  $h_0$  vernachlässigen, wodurch sich die Integration sofort ausführen läßt, und wenn man schließlich wieder  $y$  durch  $h$ , und  $x$  durch  $r$  ersetzt, resultiert die für unseren Zweck ausreichende Gleichung

$$(8a) \quad \mu = 1 + \frac{h_0}{h} - \frac{2\sqrt{2} a^2}{3 r h^2} \left( 1 - \left( 1 - \frac{h^2}{2 a^2} \right)^{3/2} \right).$$

Unter Zugrundelegung von  $a = 2,5$  mm, entsprechend einer Kapillaritätskonstante des Quecksilbers von  $42,5$  mg/mm<sup>3</sup>) kann man hieraus in Verbindung mit Gleichung (7) entnehmen, daß der Wert von  $\mu$  am Rande der zu den Bestimmungen verwendeten Röhren zwischen 0,8 und 0,9 schwankt. Wir haben daher  $\mu_2 = 0,85$  angenommen.  $\mu_1$  seinerseits ist ein Mittel der Werte, die für die von  $x = 0$  bis  $x = r$  stetig wachsende Funktion  $\mu$  beim Durchlaufen dieser Wertereihe sich ergeben. Als einfachster Ansatz wurde danach, weil für  $x = 0$   $\mu = \frac{3}{4}$ ,

$$\mu_1 = \frac{1}{2}(0,75 + 0,85) = 0,8$$

gewählt.

Um Anhaltspunkte zur Beurteilung der Fehler zu gewinnen, die man bei Anwendung der vorstehend entwickelten Formeln begeht, wurde die mechanische Integration der Differentialgleichung (1) für ein bestimmtes Zahlenbeispiel ausgeführt.  $a$  wurde hierbei  $= 1$  gesetzt, da in (1) nur die Quotienten  $x/a$ ,  $y/a$  und  $h_0/a$  auftreten. Zur Berechnung wurde ein Fall gewählt, der unter den in Betracht kommenden für unsere Näherungsformeln a priori das ungünstigste Ergebnis

1) Bei der großen Veränderlichkeit der Oberflächenspannung des Quecksilbers (vgl. die Zusammenstellung von Hrn. Pockels in Winkelmanns Handbuch d. Physik 2. Aufl. p. 1169) erschien die Verwendung des obigen relativ niedrigen Wertes von  $a$  zweckmäßig.

erwarten ließ, nämlich eine der  $r = 6,95$ , d. h. dem kleinsten der von den Herren Scheel und Heuse benutzten Röhrenhalbmesser, entsprechenden Kurven. Für die in der Nähe von  $\vartheta = \pi/2$  gelegenen Punkte ergibt nun Formel (5) dabei

$$h_0 = \frac{h_o}{a} = \text{ca. } 0,07;$$

und demgemäß wurde nach dem in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> dargelegten Verfahren eine numerische Integration der Differentialgleichung (1) mit  $h_0 = 0,07$  ins Werk gesetzt, ein Fall, für den, beiläufig bemerkt, das Tabellenwerk von Bashforth und Adams<sup>2)</sup> im Stich läßt. Die sukzessive Berechnung von 16 Kurvenpunkten förderte folgende Resultate zutage.

Werte der zu  $\vartheta = \pi/2$  gehörigen Koordinaten:

$$x = 2,7897; \quad y = 1,0563.$$

Mit ihnen berechnet, ergibt Formel (5)  $h_0 = 0,0682$  anstatt des wirklichen Wertes 0,07, d. h. einen Fehler von 2,6 Proz.<sup>3)</sup>

Es wurden ferner für drei Punkte aus den Koordinaten nach (7) die zugehörigen Werte  $V_1$  von  $V$  berechnet, um diesen die nach (2) gewonnenen strengen Werte  $V_2$  gegenüber zu stellen. Für die fraglichen Punkte hatte sich ermitteln lassen:

1.  $x = 2,7677, \quad y = 0,9064, \quad \sin \vartheta = 0,9651,$
2.  $x = 2,7875, \quad y = 1,0064, \quad \sin \vartheta = 0,9959,$
3.  $x = 2,7869, \quad y = 1,1064, \quad \sin \vartheta = 0,9953,$

Dazu ergab sich:

1.  $V_2 = 15,120; \quad V_1 = 14,962,$
2.  $V_2 = 17,556; \quad V_1 = 17,465,$
3.  $V_2 = 19,993; \quad V_1 = 19,952.$

Im allgemeinen dürfte sonach der begangene Fehler erheblich unter 1 Proz. bleiben.

1) Th. Lohnstein, *Ann. d. Phys.* 20. p. 237—263. 1906.

2) Bashforth u. Adams, *An Attempt to test the theories of Capillary Action.* Cambridge 1883.

3) Bei Benutzung der Formel (5a) erhält man  $h_0 = 0,071$ .

Des weiteren wurde die Funktion  $\mu$  für die einzelnen Kurvenpunkte berechnet und in Übereinstimmung mit unseren theoretischen Überlegungen gefunden, daß sie, in  $(x, y) = (0, 0)$  mit 0,75 beginnend, bis über  $\vartheta = \pi/2$  hinaus stetig wächst; für  $\vartheta = \pi/2$  wurde als ihr Wert 0,8300 ermittelt. Die Näherungsformel (8a) führt hier zu der Zahl 0,8524.<sup>1)</sup>

Interessant ist auch ein Vergleich unseres Rechenergebnisses mit einer Tabelle, die Heydweiller<sup>2)</sup> früher auf Grund von mir angegebener Näherungsformeln<sup>3)</sup> und der nach W. Thomsons graphischer Methode von Siedentopf<sup>4)</sup> gewonnenen Resultate aufgestellt hat. Diese Tabelle gibt für das Verhältnis der zu  $\vartheta = \pi/2$  gehörigen Ordinate  $h$  zur Abszisse  $r$  den entsprechenden Wert des Quotienten  $a/h$ . Für unsere Kurve findet man aus der Tabelle  $h/a = 1,0571$  in leidlich guter Übereinstimmung mit dem von uns ermittelten Ordinatenwert 1,0563.

Nach dem bisher Dargelegten durfte erwartet werden, daß unsere Näherungsformel (7) die Beobachtungen der Herren Scheel und Heuse bis auf ca. 1 Proz. wiedergibt, und im allgemeinen halten sich ja auch die Abweichungen innerhalb dieses Bereiches. In einzelnen Versuchen, speziell denen mit dem Durchmesser  $2r = 16,05$  mm, wird diese Fehlergrenze jedoch überschritten. Der Grund dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daß für unsere Formel ein bestimmter Wert der Kapillaritätskonstante  $a$  angenommen werden mußte, während wir es in letzterer speziell beim Quecksilber mit einer der empfindlichsten physikalischen Konstanten zu tun haben, die infolge oft gar nicht zu eliminierender Einflüsse erheblichen Schwan-

1) Diese relativ große Differenz erklärt sich daraus, daß in der Formel (8a)  $h_0$  teilweise vernachlässigt ist. Rechnet man nach (8), indem man das dort auftretende elliptische Integral durch den für kleine  $h_0$  hinreichend genauen Ausdruck

$$\frac{2\sqrt{2}}{3} \left( 1 - \left( 1 - \frac{y^2 + 2h_0 y}{2a^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{h_0^2}{\sqrt{2}} \log \frac{y}{h_0}$$

ersetzt, so erhält man  $\mu = 0,8348$ , also eine befriedigende Übereinstimmung zwischen beiden Zahlen.

2) A. Heydweiller, Wied. Ann. 65. p. 311. 1898.

3) Th. Lohnstein, l. c.

4) H. Siedentopf, Wied. Ann. 61. p. 285. 1897.

kungen unterliegt. Wir haben die Mühe nicht gescheut, diese Tatsache erneut festzustellen, indem wir die Beobachtungen und Berechnungen der Herren Scheel und Heuse zu einem großen Teil durch Berechnung der zugehörigen  $\alpha$ -Werte ergänzten. Daß eine solche Berechnung aus den drei Daten  $V$ ,  $r$  und  $h$  möglich ist, bedarf ja keiner besonderen Ausführung; für eine strenge Berechnung sind aber die eingangs dargelegten analytischen Schwierigkeiten zu überwinden. Ähnliche Berechnungen haben wir bereits vor Jahren<sup>1)</sup> für destilliertes Wasser und Alkohol ausgeführt; wir haben diesmal unter Benutzung der inzwischen hinzugekommenen Heydweillerschen Tabelle ein etwas geändertes Verfahren gewählt. Seiner Natur nach ist dasselbe nur für diejenigen Fälle geeignet, in denen  $\vartheta$  höchstens um etwa  $20^\circ$  von  $\pi/2$  abweicht. Wir beschränkten uns daher auf diese Fälle und konnten dies um so mehr, als die übrigen Versuche nur eine Minderheit ausmachen und wir aus analytischen Gründen für die aus ihnen zu errechnenden Werte von  $\alpha$  nicht den gleichen Genauigkeitsgrad verbürgen könnten.

Es handelt sich bei diesen Rechnungen darum, aus einem System von zwei Gleichungen die beiden Unbekannten  $\vartheta$  und  $\alpha$  zu ermitteln. Die eine dieser Gleichungen ist die mehrfach benutzte Gleichung (2);  $h_0$  ist in ihr durch die rechte Seite von (5) zu ersetzen. Die zweite Gleichung ergibt sich, wenn wir  $\cos \vartheta$  in der Nähe von  $\vartheta = \pi/2$  durch eine Potenzreihe mit  $y$  als unabhängiger Variablen darstellen. Setzt man  $\cos \vartheta = v$  und bezeichnet man die zu  $\vartheta = \pi/2$  gehörigen Koordinaten mit  $(x_0, y_0)$ , so ist

$$\cos \vartheta = \left( \frac{dv}{dy} \right)_{(x_0, y_0)} (y - y_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 v}{dy^2} \right)_{(x_0, y_0)} (y - y_0)^2 + \dots$$

Hierin ist

$$\left( \frac{dv}{dy} \right)_{(x_0, y_0)} = \frac{1}{x_0} - \frac{2}{\alpha^2} (h_0 + y_0), \quad \left( \frac{d^2 v}{dy^2} \right)_{(x_0, y_0)} = -\frac{2}{\alpha^2}.$$

In vorstehenden Ausdrücken kann nun  $x_0$  durch  $r$  ersetzt werden, von dem es nur um eine Größe der zweiten Ordnung abweicht; für  $y_0$  kann  $k \cdot \alpha$  geschrieben werden, wo  $k$  der früher erwähnte der Heydweillerschen Tabelle zu entnehmende

1) Th. Lohnstein, Inaug.-Diss. p. 19—23. Berlin 1891.



Faktor ist. — Praktisch gestaltet sich die Rechnung ziemlich einfach; man berechnet zunächst mit  $a = 2,5$  aus (5) einen Näherungswert für  $h_0$ , gewinnt damit aus (2) eine untere Grenze für  $a$ , von der ausgehend man dann nach der „Regula falsi“  $a$  so variiert, daß die aus den beiden Gleichungen sich ergebenden Werte für  $\sin \vartheta$  miteinander übereinstimmen.

Die Unsicherheit des so erhaltenen Wertes von  $a$  ist dadurch bedingt, daß für  $h_0$  und  $k$  Näherungswerte benutzt werden. Die Werte von  $h_0$  bewegen sich in den betrachteten Versuchen zwischen 0,014 mm und 0,18 mm; sie sind, unter Abnahme der Fehlergrenze mit der Größe der Röhrendurchmesser, mit einer Unsicherheit von 0,001 bis 0,005 mm behaftet. Für  $a^2 \sin \vartheta$  folgt daraus eine maximale Unsicherheit von  $\pm 0,035$ , d. i. ca. 0,6 Proz. der fraglichen Größe.  $k$  seinerseits dürfte, hoch gerechnet, mit einer Fehlergrenze von  $\pm 0,002$  behaftet sein, woraus sich für  $\vartheta$ , da die Werte von  $-(dv/dy)_{(x_0, y_0)}$  für sämtliche berechneten Versuche zwischen 0,7 und 0,8 schwanken, eine Unsicherheit von  $\pm 0,25^\circ$  ergibt. In den ungünstigsten Fällen —  $\vartheta$  in der Nähe von  $70$  oder  $110^\circ$  — resultiert hieraus für  $a^2$  eine weitere Ungenauigkeit von  $\pm 0,16$  Proz. Der Wert von  $a^2$  wird also nach unserer Rechnungsmethode bis auf ca. 0,75 Proz. und  $a$  daher bis auf etwa 0,4 Proz. maximaler Unsicherheit ermittelt. In Wirklichkeit wird man jedoch den durchschnittlichen Fehler auf die Hälfte und daher den aus dem Rechenverfahren für  $a$  sich ergebenden wahrscheinlichen Fehler auf  $\pm 0,005$  mm veranschlagen können.

Wir wollen nunmehr die Resultate unserer Rechnungen mitteilen. Es wurden alle diejenigen Beobachtungen berücksichtigt, bei denen  $k$  größer als 2,3 mm ist. Dabei ergaben sich für  $a$  aus

Reihe 1:  $2r = 23,90$  mm, Werte von 2,473 bis 2,495 mm,  
Mittel = 2,489 mm.

Reihe 2:  $2r = 23,90$  mm, Werte von 2,498 bis 2,535 mm,  
Mittel = 2,513 mm.

Reihe 1:  $2r = 20,75$  mm, Werte von 2,484 bis 2,524 mm,  
Mittel = 2,499 mm.

Reihe 2:  $2r = 20,75$  mm, Werte von 2,485 bis 2,502 mm,  
Mittel = 2,491 mm.

Reihe 1:  $2r = 18,40$  mm,  $a = 2,502$  mm.

Reihe 2:  $2r = 18,40$  mm, Werte von 2,497 bis 2,513 mm,  
Mittel = 2,509 mm.

Reihe 1:  $2r = 16,05$  mm, Werte von 2,431 bis 2,443 mm,  
Mittel = 2,435 mm.

Reihe 2:  $2r = 16,05$  mm, Werte von 2,406 bis 2,437 mm,  
Mittel = 2,426 mm.

Reihe 1:  $2r = 13,90$  mm, Werte von 2,473 bis 2,489 mm,  
Mittel = 2,481 mm.

Reihe 2:  $2r = 13,90$  mm, Werte von 2,447 bis 2,474 mm,  
Mittel = 2,462 mm.

Vergleicht man vorstehende Zusammenstellung mit der Tabelle der Herren Scheel und Heuse, so zeigt sich durchgehends, daß die Übereinstimmung zwischen Formel (7) und den Beobachtungen um so besser ist, je weniger die Werte von  $a$  von dem in der Formel dafür benutzten Wert 2,5 abweichen. Das zeigt sich besonders bei der größten in den Versuchen überhaupt vorkommenden Differenz, an dem letzten Versuch der zweiten mit dem Rohr vom Durchmesser 16,05 mm angestellten Beobachtungsreihe. Berechnet man hier  $V$  aus  $r$  und  $h$  nach Formel (7) mit dem zugehörigen  $a = 2,406$  mm, so findet man  $V = 461,8$  mm<sup>3</sup>, also innerhalb der Genauigkeitsgrenze von Rechnung und Beobachtung völlige Übereinstimmung.

Zum Schluß noch einige Worte über den von den Herren Scheel und Heuse festgestellten Gang der Differenz  $V_B - V_L$ . Die Vermutung lag nahe, daß er auf dem Annäherungscharakter der Formel (7) beruht, also verschwinden würde, wenn man in der Lage wäre, anstatt des benutzten Mittelwertes 0,85 für  $\mu_2$  jedesmal den wahren Wert dieser Funktion zu verwenden. Durch Berechnung der Wertschwankungen von  $\mu_2$  aus der Gleichung (5) läßt sich jedoch diese Erklärung ausschließen, da hiernach die größte innerhalb einer Versuchsreihe auftretende Differenz zwischen den Werten  $V_B - V_L$  bei allen Reihen hinter 2 mm<sup>3</sup> zurückbleiben müßte.

Jener Gang hat somit keinen mathematischen Grund, er ist vielmehr auf eine in den Versuchsbedingungen liegende

Ursache zurückzuführen. Als solche kommt, wie wir mit den Herren Scheel und Heuse anzunehmen geneigt sind, wohl am ersten die Abweichung der die Quecksilberkuppe seitlich begrenzenden scharfen Kante von einer idealen mathematischen Linie in Betracht, vermöge deren die hohen Kuppen vielleicht mit etwas breiterer Basis aus dem Rohr herausgedrängt werden als die flachen. Streng genommen müßte man daher für erstere entsprechend vergrößerte Werte von  $r$  der Berechnung zugrunde legen. Der Größengang innerhalb der Kolumnen  $V_E - V_L$  spricht zugunsten dieser Deutung.

(Eingegangen 16. Juni 1910.)

### 5. *Ein neues Linearbolometer; von Gotthelf Leimbach.*

Den von Lummer und Kurlbaum<sup>1)</sup> aufgestellten Bedingungen für eine hohe Empfindlichkeit eines Bolometers ist zum Teil leicht zu entsprechen, zumal wenn es sich um Flächenbolometer handelt. Für Linearbolometer insbesondere sind folgende Bedingungen zu erfüllen: Es muß der Widerstand  $w$  ein möglichst hoher sein, da der Ausschlag des Galvanometers proportional  $\sqrt{w}$  wächst; gleichzeitig soll auch der Hauptstrom möglichst hoch sein. Dazu muß trotz möglichst großer Oberfläche die Wärmekapazität möglichst klein sein, was der Forderung sehr geringer Dicke der Bänder gleichkommt. Um nun bei geringer Dicke die bestrahlte Fläche zu vergrößern, hatte man bisher möglichst dünne Drähte flach gehämmert oder Wollastonblech verwandt. Zur Herstellung meines Bolometers wurde Wollastondraht, dessen Platinseele 0,003 mm Durchmesser besaß, nach dem Verfahren der Lamettafabrikation auf Vorschlag von Prof. Simon geplättet.<sup>2)</sup> Nach Abätzen des Silbers erhielt man ein äußerst dünnes Platinband, dessen Breite mit Hilfe eines Mikroskopes zu 0,025 mm ermittelt wurde. Die Dicke ergab sich durch Rechnung zu ca. 0,000283, das ist ein Viertel der Dicke des bisher mit großer Mühe hergestellten Wollastonbleches. Nunmehr wurden gleichlange Streifen dieses Bandes in größerer Anzahl auf Rähmchen aus Hartgummi, die mit Kupferstreifen versehen waren, angelötet. Leider war es nicht möglich, die Bänder mit dem Silbermantel aufzulöten und dann erst abzubeizen, da so stets verschiedene Längen resultierten, und schon eine Zunahme der Länge um 0,1 mm einen Zuwachs des Widerstandes um mehr als 1 Ohm zur Folge hatte. Um gleiche Länge der Bänder zu erzielen, mußte die Aussparung der

1) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Wied. Ann. 46. p. 204. 1892.

2) durch E. Kuhns Drahtfabrik, Nürnberg.

Rähmchen durch gemeinsames Ausfräsen vorgenommen werden; die Abweichung in der Länge wurde dadurch unter 0,1 mm herabgedrückt. Es gelang nach einiger Übung, die feinen Platinbänder durch Anlöten an die Kupferstreifen der Rähmchen auf eine Länge von 12 mm frei auszuspannen. Bei einer Breite von 0,025 mm und unter schätzungsweiser Berücksichtigung der durch das Walzen verursachten Ausbuchtungen betrug die Fläche des einzelnen Bandes 0,315 qmm. Aus einer größeren Zahl wurden vier Bänder von möglichst gleichem Widerstand und zwar von 162, 164, 165 und 168 Ohm ausgewählt, einseitig berußt und in einer starken Messinghülse (Fig 1) zum Bolometer vereinigt.

Eine Messingplatte trug, durch Hartgummi (schraffiert) isoliert, die Kontaktstücke für die Rähmchen; je zwei derselben waren durch eine Glimmerplatte *J* voneinander getrennt.

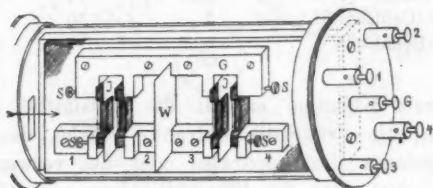


Fig. 1.

Die durch den rechteckigen Ausschnitt links in Richtung des Pfeiles eintretende Strahlung wurde durch eine mattschwarz lackierte Platte *W* von dem zweiten Paare abgehalten. Gute Kontakte wurden durch Anziehen der Schrauben *S* hergestellt. Die Kontaktstücke 1—4 und *G* wurden mit den Klemmen 1—4 und *G* verbunden; die ersteren an die Brücke, die letztere an das Galvanometer angeschlossen. Die Bolometerbänder lagen in Wirklichkeit nur ca.  $\frac{1}{4}$  mm hintereinander und etwa  $\frac{1}{2}$  mm auseinander, so daß ein Strahlungsbündel von 12,5 mm Länge und 1 mm Breite die beiden Bänder vollständig zu decken imstande war. Die geschlossene Messinghülse wurde noch zum Schutze gegen thermische Einflüsse in drei, durch dünne Watterschichten voneinander getrennte Holzkasten eingebaut. Die Strahlen traten durch eine sich verjüngende

Hartgummihülse ohne Glasabschluß in das Bolometer ein. Der sich stetig verengende Weg von 88 mm Länge — von der Öffnung bis zum ersten Rähmchen — verhinderte das Eintreten von äußeren Luftströmungen vollständig. Die Empfindlichkeit des Instrumentes — in Verbindung mit dem Du Bois-Rubensschen Kugelpanzergalvanometer — verglichen mit anderen Hilfsmitteln zur Strahlungsmessung ist in der folgenden Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1.

Hilfsmittel	Bestr. Fläche in qmm	T in Sek.	Ausschlag in cm
Radiomikrometer (Boys) .	4	10	0,0
Radiometer (Nichols) . .	3	12	7(?)
Bolometer (Snow) . . .	0,35	14	14,7
Radiometer (Coblentz) . .	1	50	52,3
Bolometer (Leimbach) . .	0,63	10	rd. 200

Die erste Kolumne enthält die Hilfsmittel nebst den Beobachtern; die zweite die bestrahlte Fläche, die dritte die Schwingungsdauer des Apparates oder des verwandten Galvanometers, die letzte die Empfindlichkeit nach Coblentz<sup>1)</sup> definiert durch den Ausschlag in cm pro qmm bestrahlter Fläche, für einen Skalenabstand von 1 m, hervorgebracht von einer Kerze in 1 m Abstand vom Instrument.

Das Bolometer wurde mit sechs Widerständen von je 165 Ohm nunmehr zu einer Brückenordnung zusammengestellt. Im Prinzip hatte diese die von Rubens und Paalzow vorgeschlagene Schaltung, zweckmäßig erweitert, wie es durch Fig. 2 dargestellt ist.

1—4 sind die vier Zweige des Bolometers, 1 und 2 können bestrahlt, 3 und 4 durch einen Hilfsstrom geheizt werden. Vor jeden Bolometerzweig wurde einer der 165 Ohmwiderstände geschaltet. Je zwei dieser Kombinationen bildeten in Parallelschaltung zwei benachbarte Zweige *ab* und *bc* der Brücke; die anderen beiden Zweige *ad* und *dc* der Brücke

1) W. W. Coblentz, Investigations of Infrared-Spectra, p. 298. 1905.

wurden durch die letzten zwei Widerstände von 165 Ohm gebildet.

Zum Abgleichen der Brücke konnte der Verzweigungspunkt  $d$  auf einem etwa 40 cm langen blanken Draht  $A_2$  mittels eines Quecksilberkontaktes in Form eines T-Rohres verschoben werden. Das Nullinstrument ist durch Galvanometer  $G$  angedeutet. Den Brückenstrom lieferte die Batterie  $Ba$ . Dieser passierte erst einen Regulierwiderstand  $VW$  und ein Milliampereometer  $M_1$  und trat dann durch den Umschalter  $U_2$  in die Brücke bei  $a$  und  $c$  ein. Die identisch

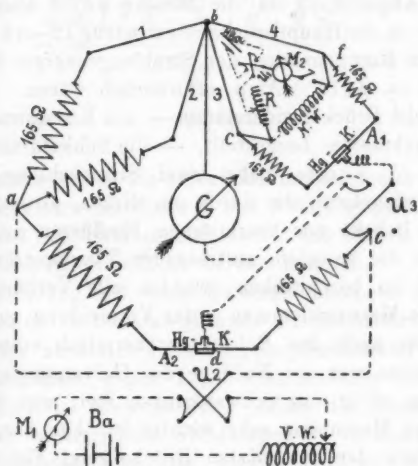


Fig. 2.

hergestellten Zweige  $ab$  und  $bc$  sind kleine Brücken für sich. Die Brücke  $bc$  enthält die beiden Bolometerbänder 3 und 4, die durch die Batterie  $HBa$  geheizt werden konnten. Der Heizstrom trat jedoch nicht unmittelbar hinter dem Umschalter  $U_1$  in die kleine Brücke  $bfc$  ein, sondern durch Abzweig über dem Widerstand  $NW$  wurde nur  $1/10$  seines Wertes den Verzweigungspunkten  $e$  und  $f$  zugeführt. Die Regulierung des Gesamtheizstromes wurde durch Regulierwiderstände — durch  $R$  angedeutet — von ca. 3000 Ohm vorgenommen; das Milliampereometer  $M_2$  gab den zehnfachen Wert

des zur Heizung verwandten Stromes an. Die genaue Abgleichung der Heizstrombrücke wurde wie bei *d* durch einen Schleifdraht ( $A_1$ ) mit Quecksilberkontakt vorgenommen. Der Umschalter  $U_3$  endlich diente dazu, das Galvanometer  $G$  von der großen Brücke  $abcd$  auf die kleine  $b'c'e$  zu schalten und erübrigte so ein zweites Nullinstrument.

Die doppelte Kommutation durch  $U_1$  und  $U_2$  machte einmal die Resultate von den durch minimale Thermoströme hervorgerufenen Fehlern unabhängig, und sie erlaubte außerdem noch die sichere Kontrolle, ob nicht ein Teil des Heizstromes infolge ungenauer Abgleichung in die Brücke  $abcd$  übertrat. Die Stromstärke in der Hauptbrücke  $abcd$  betrug  $12-15 \cdot 10^{-3}$  Amp. während zur Kompensation der Strahlungsenergie Ströme von  $3 \cdot 10^{-4}$  bis ca.  $4 \cdot 10^{-5}$  Amp. erforderlich waren.

Sämtliche Brückenwiderstände — aus Konstantandraht von 0,3 mm Durchmesser hergestellt, — die Schleifdrähte und der Umschalter  $U_3$  wurden nebst zwei Stromschlüsseln in eine große Kiste eingebaut, die durch ein dickes, allseitiges Wattleinpolster die Brücke vor thermischen Einflüssen möglichst bewahrte. Um die trotzdem auftretenden Thermoströme auf das Mindestmaß zu beschränken, wurden alle Verbindungsstellen durch starke Messingklemmen unter Vermeidung von Lot hergestellt. Da auch das Bolometer thermisch vortrefflich geschützt war, so war die Nulllage des Galvanometers während der Messung völlig von Schwankungen frei, was für die Genauigkeit der Messungen sehr wichtig ist. Die Anordnung der einzelnen Teile der geschützten Brücke zeigt Fig. 3.

Die Bezeichnungen korrespondieren mit denen der Fig. 2.  $a, b, c, d$  sind die vier Verzweigungspunkte der großen Brücke, zu denen noch  $e$  und  $f$  der kleinen treten.  $A_1$  und  $A_2$  sind die Schleifdrähte mit den Quecksilberkontakten, deren Verschiebung — auf einem Schwalbenschwanz — ebenso wie die Umlegung der Um- und Ausschalter von außen bewirkt werden konnte; und zwar  $A_1$  und  $A_2$  durch eine über Rollen geführte Schnur, die Schalter durch starre Führungsstangen. Vier der links gezeichneten Klemmen ( $\square$ ) wurden mit dem Bolometer  $B$ , zwei mit der Heizbatterie  $HBa$  und zwei mit der Brückenbatterie  $Ba$  verbunden. Die Anschlußstellen für das Galvanometer sind mit  $G$  bezeichnet. Die Verbindungsleitungen außer-



halb der Kiste wurden gegen thermische und elektrische Einflüsse durch Bergmannrohr und Verlegung auf Hartgummi, dort wo es nötig erschien, geschützt. Auf einem Tische vor

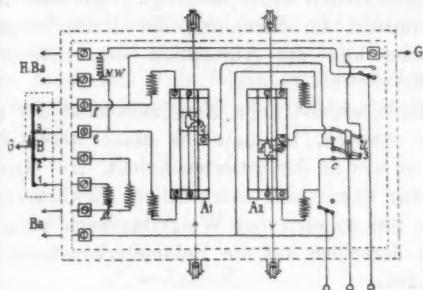


Fig. 3.

dem Beobachter waren die beiden Milliampereometer  $M_1$  und  $M_2$ , dazu die Regulierwiderstände  $R$  und  $VW$  (Fig. 2), Batterien  $Ba$  und  $H Ba$  und Schlüssel so aufgestellt, daß sie mit einem Blick übersehen und rasch bedient werden konnten.

In Verbindung mit einem Saitengalvanometer großen Typs von Edelmann diente das gesamte Instrumentarium zur Ermittlung der absoluten Strahlungsempfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten gegen Licht verschiedener Wellenlänge.<sup>1)</sup> In einer anderen Untersuchung „über die Strahlungseigenschaften der elektrischen Glühlampen“<sup>2)</sup> verwandte ich das gleiche Bolometer und die gleiche Brücke nebst einem Du Bois-Rubensschen Kugelpanzergalvanometer von Siemens & Halske, astasiert auf eine halbe Schwingungsdauer von 8 Sek. Die Wheatstonesche Brücke und das Bolometer wurden etwa 1 Stunde nach Einschalten des Brückenstromes stationär. Der Temperatenausgleich war dann so vollkommen vollzogen, daß der vom Galvanometerspiegel reflektierte Lichtstreifen auf der 3 m weit abstehenden Skala praktisch völlig ruhig blieb. Das lästige Wandern — drift — war nur bei stetiger Veränderung der Zimmertemperatur zu beobachten.

1) G. Leimbach, Zeitschr. f. wiss. Phot. 7. p. 157. 1909.

2) G. Leimbach, Zeitschr. f. wiss. Phot. 8. p. 333. 1910.

Kleine Ungenauigkeiten, hervorgerufen durch Reflexionen an der Wand  $W$  (Fig. 1), wurden wertlos durch Überziehen derselben mit feinstem schwarzen Samt und einen dichter vor den Bändern angebrachten Spalt beseitigt. Mit dem Ängströmschen Absolutwert für Strahlung der Hefnerlampe ließ sich die Oberfläche und die Absorption des Bolometers nachkontrollieren.

Um eine möglichst hohe Empfindlichkeit der ganzen Anordnung zu erzielen, benutzte ich einen wesentlich höheren Brückenstrom wie in der zitierten Arbeit. Auf Grund früherer Erfahrung war damit eine beträchtliche Erwärmung der Bolometerbänder und so auch eine Widerstandserhöhung verbunden. Der Einfluß derselben auf die Bolometerkonstante ergibt sich folgendermaßen:

In Fig. 4 ist die kleine Brücke aus der früheren Schaltung dargestellt, die aus den Bolometerbändern 1 und 2, die zur Kompensation des durch Bestrahlung der anderen beiden, nicht gezeichneten Bänder erzielten Effektes angeheizt wurden, und aus den Widerständen 3 und 4 (gleicher Größe) besteht

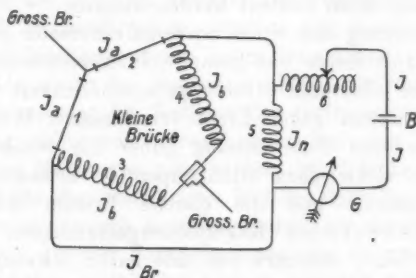


Fig. 4.

$B$  sei die Heizbatterie,  $G$  das Milliampereometer, 5 ein Nebenschluß- und 6 ein Regulierwiderstand. Es wurde nun mit  $J_a$  der durch die Bolometerbänder fließende Strom bezeichnet, mit  $J_b$  der durch die Widerstände 3 und 4 fließende und mit  $J_{Br}$  der in die kleine Brücke hineingeschickte Gesamtstrom, der selbst ein durch die Größe des Nebenschlusses 5 bestimmter Teil des das Milliampereometer durchfließenden

Stromes  $J$  ist. Würde nun keine Erwärmung der Bänder 1 und 2 mit wachsender Stromstärke eintreten, so würde der Widerstand derselben konstant bleiben und damit  $J_a$  leicht zu ermitteln sein. Da  $J_a$  als Bruchteil von  $J$  den absoluten Wert des Strahlungseffektes bestimmt, so ist die Abhängigkeit des Widerstandes von 1 und 2 von der Stromstärke zu ermitteln. Wir gelangen zu  $J_a$  mit Hilfe folgender Beziehungen:

Es ist bei Bezeichnung der entsprechenden Widerstände mit  $w$  nebst Index:

$$(1) \quad J_a = J_{Br} - J_b,$$

$$(2) \quad J_b = J_a \cdot \frac{w_a}{w_b},$$

$$(3) \quad J_a = J_{Br} - J_a \cdot \frac{w_a}{w_b},$$

$$(4) \quad J_a = \frac{J_{Br}}{1 + \frac{w_a}{w_b}}.$$

Andererseits ist:

$$(5) \quad J_{Br} = J - J_n,$$

$$(6) \quad J_n = J_{Br} \cdot \frac{w_{Br}}{w_n},$$

$$(7) \quad J_{Br} = J - \frac{J_{Br} \cdot w_{Br}}{w_n},$$

$$(8) \quad J_{Br} = \frac{J}{1 + \frac{w_{Br}}{w_n}}.$$

Die Kombination von Gleichung (4) und (8) liefert das gesuchte  $J_a$  als Funktion der verschiedenen Widerstände und der Stromstärke  $J$ , die abgelesen wird. Es ist:

$$(9) \quad J_a = \frac{J}{\left(1 + \frac{w_{Br}}{w_n}\right) \left(1 + \frac{w_a}{w_b}\right)}.$$

Um eine Anschauung von den Änderungen zu geben, seien die Werte von  $w_a$ ,  $w_{Br}$  und der Zahlwert der Bolometerkonstante  $C$  für eine Anzahl von  $J$ -Werten aufgeführt.

Tabelle 2.

Stromstärke in $10^{-3}$ Amp.	$w_a$	$w_{Br}$	$C$
0,4	176	1,73	212
0,5	178	1,74	209
0,6	180	1,75	207
0,7	183	1,76	205
0,8	186	1,78	202
0,9	188	1,79	199
0,95	191	1,80	197
1,0	193	1,81	194

Sollte  $C$  dasselbe bleiben, so mußte eine konstante Brückenstromstärke beibehalten werden. Sie betrug  $19 \cdot 10^{-3}$  Amp.

Inzwischen ist nun noch eine verbesserte Form dieses Linearbolometers ausgearbeitet, die von dem Mechaniker des hiesigen Institutes für angewandte Elektrizität, Herrn Wilh. Müller, hergestellt wird. Durch Verwendung noch dünnerer Bänder ist bei zwei weiteren Exemplaren der Widerstand von 176 Ohm auf 343 und 424 Ohm gesteigert — gleiche Länge

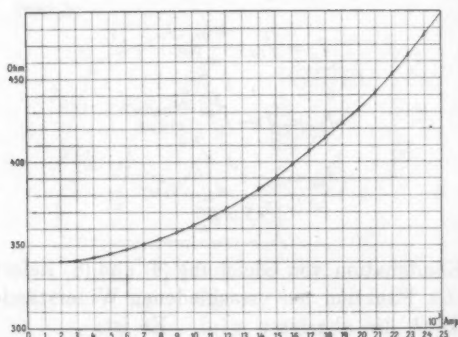


Fig. 5. Widerstandszunahme eines Bolometerbandes mit der Strombelastung.

und Strombelastung vorausgesetzt. Wird letztere zu groß, so treten durch Erwärmung der Bänder Luftströmungen auf, die eine gute Ruhelage unmöglich machen. Die in Tab. 2 angegebene Widerstandszunahme mit der Strombelastung wurde

genau verfolgt, Figg. 5 und 6 stellen den Widerstand als Funktion der Stromstärke dar. Man ersieht daraus, daß man möglichst im Bereiche des schwachen Anstieges bleiben muß, um nicht zu starke Widerstandsänderungen zu erhalten. Vor

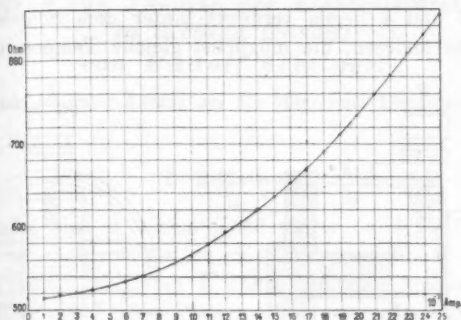


Fig. 6. Widerstandszunahme eines Bolometerbandes mit der Strombelastung.

allem sieht man von neuem, daß der Brückenstrom unbedingt konstant zu halten ist, wenn man eine Veränderung der Bolometerkonstante, wie sie Tab. 2 schon zeigt, vermeiden will.

Von Interesse dürfte hier noch die Angabe sein, daß die Bänder bei ca.  $20 \cdot 10^{-3}$  Amp. glühend wurden und erst bei ca.  $27 \cdot 10^{-3}$  Amp. durchbrannten. Die Gefahr des Durchbrennens bei geringer Steigerung der Brückenstromstärke ist also ziemlich klein.

Konstruktive Einzelheiten zeigen die Figg. 7 und 8. Der Längsschnitt (Fig. 7) zeigt zunächst die Hartgummiplatte *P*, auf der die Klemmen  $K_1, K_2 \dots K_4$  und *B* (Fig. 3) für den Galvanometeranschluß montiert sind. Auf der anderen Seite ist das das Gehäuse bildende Messingrohr *R* eingeschraubt, auf das wiederum ein dem Spektralapparat oder dgl. angepaßtes Ansatzstück *A* aufgeschraubt werden kann. Völlig neu sind sodann der durch die Hartgummischraube *G* bewegbare Schlitten *S*, der die zu bestrahlenden Bänder mit den Rähmchen 1 und 2 trägt und der Hartgummistopfen *H*. Wird letzterer herausgeschraubt, so ist das Bolometer in Richtung des

Strahlenganges durchsichtig. Der Spalt  $Sp$  erlaubt eine erste Orientierung, die Schraube  $G$  eine genaue Einstellung der Bänder auf Spektrallinien usw. Nach der Einstellung wird der Stöpsel  $H$  wieder eingeschraubt; mit feinem schwarzen Samt überzogen, verhindert er schädliche Reflexionen. Die Bänder 3 und 4 liegen verdeckt hinter dem Schieber, nahe den beiden anderen, um möglichst gleiche Temperaturverhält-

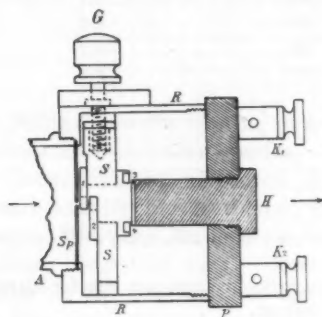


Fig. 7.

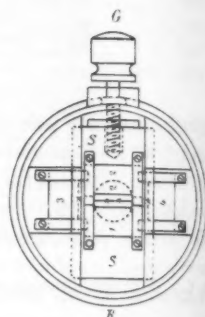


Fig. 8.

verhältnisse zu erreichen. Die Lage der einzelnen Rähmchen zueinander zeigt Fig. 8. Die einzelnen Bänder sind mit einem  $x$  bezeichnet. Sämtliche stromführende Teile, auch die Klemmen  $K_1 - K_4$  und  $B$  sind aus Kupfer hergestellt, um Thermostrome nach Möglichkeit zu vermeiden. Unter Zuhilfenahme der Brücke (Fig. 3) und eines Kugelpanzerinstruments sind bequem Strahlungsmessungen difiziler Art auszuführen, unter Verwendung der Heizschaltung (Fig. 2) auch solche in absolutem Maße. Nur empfiehlt es sich, das Messinggehäuse des Bolometers durch ein- oder mehrfache Wattepackungen vor äußeren Temperaturschwankungen zu schützen.

(Eingegangen 24. Juni 1910.)

6. *Beitrag zur Theorie der Elektrizitätsleitung  
in dichten Gasen;  
von Rudolf Seeliger.*

(Stark gekürzter Auszug aus der Münchener Dissertation.)

I. Einleitung.

Befindet sich in einem Kondensator, und zwar, wie wir zunächst annehmen wollen, in einem von zwei unendlich großen ebenen Platten gebildeten Kondensator, ein ionisiertes Gas, und werden die beiden Platten auf verschiedenem Potential gehalten, so wird in dem Gase ein Strom von der einen Platte zur anderen fließen. Zugleich wird sich für den Fall des stationären Zustandes, der hier allein behandelt werden soll, eine bestimmte räumliche Verteilung der Feldstärke und des Potentialgradienten einstellen.

Sei  $E$  die elektrische Feldstärke im Kondensator,  $i$  der durch ihn pro Flächeneinheit fließende Strom,  $n_1, n_2$  die Anzahl der in der Raumeinheit enthaltenen negativen und positiven Ionen,  $e$  die Ladung eines solchen Ions,  $q$  die Anzahl der pro Raum und Zeiteinheit räumlich und zeitlich gleichmäßig gebildeten Ionen,  $u_1, u_2$  die Beweglichkeiten der Ionen und endlich  $\alpha$  der Koeffizient der Wiedervereinigung, so läßt sich nach Thomson das Feld vollständig beschreiben durch die folgenden (in rationellen Einheiten geschrieben) Differentialgleichungen:

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{dE}{dx} = (n_1 - n_2) e, \\ i = e E (n_1 u_1 + n_2 u_2), \\ q = \alpha n_1 n_2 = \frac{d}{dx} (n_1 u_1 E) = - \frac{d}{dx} (n_2 u_2 E). \end{cases}$$

Dabei ist  $x$  von der negativen Platte aus zu rechnen. Die positive Richtung der  $x$ -Achse läuft von der negativen zur

positiven Platte. An Stelle der Gleichungen (1) kann die folgende bekannte Differentialgleichung treten:

$$(2) \quad \frac{v}{e} \frac{d}{dx} \left( E \frac{dE}{dx} \right) = q - \frac{\alpha}{e^2 u^2 E^2} \left( i + u_2 E \frac{dE}{dx} \right) \left( i - u_1 E \frac{dE}{dx} \right),$$

welche aus den Gleichungen (1) durch Elimination von  $n_1$  und  $n_2$  entsteht, wobei zur Abkürzung gesetzt wurde

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{u_1} + \frac{1}{u_2}, \quad u = (u_1 + u_2).$$

Dabei ist die von Riecke eingeführte Diffusion der Ionen unberücksichtigt gelassen; ihre Hinzunahme würde das Auftreten von weiteren Gliedern der Form  $d(kn)/dx$  und  $k(d^2n/dx^2)$  zur Folge haben <sup>1)</sup> ( $k$  = Diffusionskoeffizient). Diese Glieder sollen, wie in den meisten bisherigen Arbeiten, auch in dieser unberücksichtigt bleiben.

Trotz ihrer scheinbar einfachen Gestalt hat sie bisher allen Anstrengungen der Analytiker widerstanden, so daß man also auf eine näherungsweise Integration angewiesen war. Es sind hauptsächlich drei Arbeiten, die hier in Betracht kommen, nämlich:

1. J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen, Kap. III.
2. E. Riecke, Göttinger Nachr. 1903 (6. Abhandlung).
3. G. Mie, Ann. d. Phys. 13. 1904.

Wenn wir im folgenden kurz auf diese Arbeiten eingehen, so soll dies neben einer Angabe ihres Inhaltes dazu dienen, um einer weiteren Behandlung des Problems Berechtigung und Angriffspunkt zu bieten.

1. Thomson ist es gelungen, für den Fall gleicher Beweglichkeiten ( $u_1 = u_2$ ) die Gleichung strenge zu integrieren. Um auch im allgemeinen Falle zum Ziele zu gelangen, teilt er den Raum zwischen den Platten in drei Schichten ein, gemäß der charakteristischen Form der  $(Ex)$ -Kurve (Fig. 1). In der mittelsten Schicht ist  $E$  als konstant zu betrachten, in den beiden Schichten 1 und 3 an den Platten findet Wiedervereinigung in nennenswertem Maße nicht statt. Die

1) Vgl. z. B. E. Riecke, Gött. Nachr. 1903. p. 337; Lehrbuch der Physik 2. p. 392 ff.



gesamte Potentialdifferenz zwischen den Platten ergibt sich durch Addition des Potentialfalles in den einzelnen Schichten.

Dieser Weg, die Gleichung (2) zu lösen, ist jedenfalls einwandfrei für schwache <sup>1)</sup> Ströme, d. h. so lange, als die gemachten Annahmen mit einiger Annäherung bestehen. Wenn nun Thomson, wie er dies tut, seiner Lösung allgemeine Gültigkeit für alle  $0 \leq i \leq J_{\max.}$  zuschreibt, so ist dies sicher unrichtig. Die Gleichung  $F = Ai^2 + Bi$  <sup>2)</sup>, welche Thomson für den Zusammenhang zwischen Strom und Potentialdifferenz aufstellt, verliert ihre Gültigkeit für stärkere Ströme;

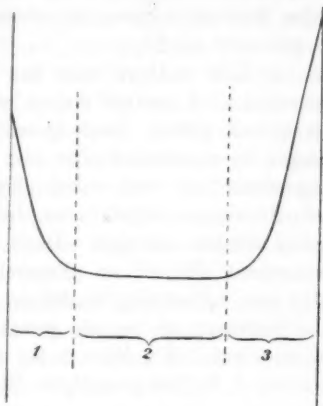


Fig. 1.

insbesondere ist ihre Anwendung auf Ströme nahe dem Sättigungsstrom oder gar für den Sättigungsstrom selbst gewiß nicht erlaubt. Wir kommen also zu dem Schlusse, daß Thomson im allgemeinen Falle wohl eine brauchbare Lösung für schwache Ströme gegeben hat, daß seine Methode jedoch für das Gebiet stärkerer Ströme versagt.

2. Riecke macht in seiner Arbeit Gebrauch von einer neuen Methode. Er geht ganz ähnlich vor, wie dies in der Störungstheorie der Astronomie der Fall ist, indem er die Gleichung erst unter Weglassung der Wiedervereinigungs- und Diffusionsglieder integriert, das gefundene Integral in diese Glieder einsetzt, die neue so erhaltene Gleichung nun integriert usw. und sich hierdurch dem gesuchten Integral der vollständigen Gleichung sukzessive zu nähern sucht. Wann ein solches Verfahren das richtige Integral mit einiger Annäherung praktisch zu finden gestattet, kann in letzter Linie nur ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zeigen.

1) Mie zeigt l. c., daß  $i < 0,57 J_{\max.}$  sein muß.

2) l. c. p. 73.

Jedenfalls liegt der Sachverhalt hier gerade umgekehrt wie bei Thomson. Die Methode liefert gute Resultate für fast gesättigte Ströme, und für solche allein will auch Riecke seine Methode angewendet wissen, wird aber desto ungenauer, je kleiner  $i$  wird.

3. Von anderer Seite hat Mie dies Problem in Angriff genommen. In seiner Arbeit wird das Problem in voller Allgemeinheit gelöst. Doch lassen die mathematischen Entwicklungen an manchen Stellen (die übrigens Hr. Mie selbst schon angegeben hat) wohl unbefriedigt, namentlich dort, wo es sich um Konvergenzfragen oder den Ursprung scheinbar willkürlicher Ansätze handelt. Doch möchte ich hier gleich vorweg bemerken, daß ich im allgemeinen die Endresultate des Hrn. Mie nur vollständig bestätigen konnte.

Indessen sei es mir gestattet, hier speziell auf folgendes hinzuweisen. Hr. Mie findet für die  $(Vi)$ -Kurve im Gebiete starker d. h. fast gesättigter Ströme den Ausdruck

$$V = b \cdot R \cdot \sqrt{\frac{J_m \cdot i}{1 - i/J_m}},$$

wobei  $i$  = Strom,  $J_m$  = Sättigungsstrom,  $b$  und  $R$  Konstante sind. Thomson<sup>1)</sup> hat unter der Annahme, daß das Feld homogen ist ( $n_1 = n_2$ ) die folgende Formel für die Charakteristik abgeleitet

$$V = \frac{R \cdot i}{\sqrt{1 - i/J_m}}.$$

Es ist nun aus physikalischen Gründen ohne weiteres klar, daß die tatsächliche Charakteristik sich desto mehr der Thomsonschen nähern muß, je mehr sich  $i/J_m$  dem Werte 1 nähert. Da dies offenbar für die von Mie angegebene Charakteristik nicht gilt, wird man an ihrer Richtigkeit zweifeln dürfen und man wird dies darauf schieben, daß die von Mie benutzten Entwicklungen nicht oder nicht genügend stark konvergieren. Die Mieschen Entwicklungen gehen entweder von den Platten des Kondensators oder von der Mittelebene des Kondensators aus. Eine Betrachtung der  $(Ex)$ -Kurven

1) J. J. Thomson, Die Elektrizität in Gasen, Deutsch von Ewers, Leipzig 1900.

nicht jedoch, daß diese Punkte weder in physikalischer noch analytischer Hinsicht ausgezeichnet sind.

In der vorliegenden Arbeit habe ich nun zweierlei zu erreichen versucht. Vor allem handelte es sich, wie schon gesagt, darum, die Resultate Mies nachzuprüfen; dies konnte nur dadurch geschehen, daß ich eine Methode ausarbeitete, welche das Integral der Gleichung und die aus ihm folgenden Resultate numerisch darzustellen gestattet, und zwar mit beliebiger Genauigkeit, da bei den mathematischen Entwicklungen keinerlei Vernachlässigungen oder Vereinfachungen nötig waren, sondern erst bei der schließlichen numerischen Auswertung mit Rücksicht auf eine bequeme Rechnung gemacht wurden. Es war dies jedoch nur durch Anwendung numerischer Integrationsmethoden möglich; diese lieferten zwar natürlich keine allgemein diskutierbaren analytischen Resultate, dafür aber ist ihre Richtigkeit bis auf einen beliebig klein zu machenden und genau bekannten Fehler verbürgt.

Im ersten Teile habe ich versucht, durch eine mehr geometrische Betrachtungsweise des Problems und durch den Ansatz übersichtlicher Reihenentwickelungen die Verhältnisse möglichst klar und durchsichtig darzustellen. Dabei wurden einige qualitative Ergebnisse gewonnen, die zwar keineswegs neu sind, deren physikalische und mathematische Bedeutung ich aber durch die von Mie vollständig abweichende Ableitung klarer gemacht zu haben hoffe.

Unter den Anwendungen wurde neben dem Zylinder und Kugelkondensator, deren Behandlung sich durch eine einfache Transformation zurückführen läßt auf die des Plattenkondensators, der unendlich große Kondensator, also etwa eine frei im Raume hängende Kugel, betrachtet. Es ist damit zugleich eine Theorie der Zerstreuung und eine Verallgemeinerung der Betrachtungen von Schweidler über das lufterlektrische Erdfeld gegeben. Auch einige Bemerkungen über Sättigungsstrom glaube ich anführen zu dürfen.<sup>1)</sup>

1) Der Abschnitt über asymmetrische Ionisation ist hier weggelassen, da es sich dabei lediglich um eine Anwendung der allgemeinen Methoden handelte.

## II. Behandlung der Differentialgleichung.

### 1. Umformung und allgemeine Diskussion.

#### a) Umformung der Differentialgleichung.

Wir gehen aus von der gebräuchlichen Form der hier zu behandelnden Gleichung:

$$(1) \quad \frac{v}{e} \frac{d}{dx} \left( E \frac{dE}{dx} \right) = q - \frac{\alpha}{e^2 u^2 E^2} \left( i + u_2 E \frac{dE}{dx} \right) \left( i - u_1 E \frac{dE}{dx} \right).$$

Wir setzen in (1) der Reihe nach die folgenden neuen Variablen ein:

$$E^2 = X, \quad E \frac{dE}{dx} = y' \left| \xi = \frac{q u^2 e^2}{\alpha i^2} X, \quad \eta = y' \frac{u}{i}, \right.$$

die uns zu den beiden Gleichungen führen:

$$(Ia) \quad \mu \eta \frac{d\eta}{d\xi} - 1 + \frac{1}{\xi} \left[ 1 + k \eta - \frac{\eta^2}{4} (1 - k^2) \right] = 0,$$

$$(Ib) \quad \frac{dx}{l} = \frac{d\xi}{\eta} \cdot \frac{1 - k^2}{4 \mu} \cdot \frac{i}{J_{\max.}}.$$

Wir haben also die Gleichung (1) gespalten in zwei Gleichungen erster Ordnung und wollen nun diese weiter untersuchen.

Ehe wir genauer auf die Gleichungen (I) eingehen, wird es gut sein, eine Tabelle der Konstanten  $k$  und  $\mu$  in den verschiedenen Gasen zu geben. Die zu ihrer Berechnung notwendigen Werte von  $u_{1,2}$ ,  $\alpha$  wurden von Thomson<sup>1)</sup> und Townsend<sup>2)</sup> entnommen.

Gas bei 760 mm Druck		$\mu$	$k$	$\frac{1}{4}(1 - k^2)$
Luft	{ Trocken	1,754	0,16	0,243
	{ Feucht	—	0,04	0,250
O <sub>2</sub>	{ Trocken	1,728	0,14	0,245
	{ Feucht	—	0,08	0,248
H <sub>2</sub>	{ Trocken	9,08	0,08	0,248
	{ Feucht	—	0,03	0,250
CO <sub>2</sub>	{ Trocken	0,84	0,03	0,250
	{ Feucht	—	-0,04	0,250

1) J. J. Thomson, l. c. p. 23.

2) Townsend, Phil. Trans. 193. 1903.

## b) Form der Integralkurven.

Um uns von der Form der reellen Integralkurven ein qualitatives Bild machen zu können, wollen wir die Differentialgleichung etwas näher diskutieren. Zunächst handelt es sich dabei darum, festzustellen, ob die Integrale singuläre Punkte besitzen, welcher Art diese sind, und wo sie liegen. Es ist dies vielleicht auch deshalb nicht ohne Interesse, weil es ein schönes Beispiel für die Anwendung der allgemeinen, von Poincaré für solche Fälle gegebenen Theorie bildet.<sup>1)</sup>

Aus der Differentialgleichung (Ia) folgt

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{\xi - 1 - k\eta + \frac{1}{4}(1-k^2)\eta^2}{\mu\eta\xi}.$$

Da  $\xi$  proportional  $E^2$  ist, so haben wir nur das Gebiet positiver  $\xi$  zu betrachten. Singuläre Punkte im Sinne Poincarés liegen dort, wo  $d\eta/d\xi$  unbestimmt wird; dies tritt für den vorliegenden Fall im Gebiete endlicher positiver  $\xi$  ein für die Punkte

$$(\eta = 0, \xi = 1), \quad (\xi = 0, \eta = \eta_1), \quad (\xi = 0, \eta = \eta_2),$$

wobei  $\eta_1$  und  $\eta_2$  die Wurzeln der Gleichung

$$\frac{1}{4}(1-k^2)\eta^2 - k\eta - 1 = 0$$

sind.

Eine genauere Untersuchung dieser Punkte zeigt nun, daß

1. der Punkt  $\eta = 0, \xi = 1$  ein Sattelpunkt (in der Bezeichnung Poincarés) ist. Es gehen durch ihn zwei und nur zwei Integralkurven, deren Neigungskonstanten in diesem Punkte

gleich  $\frac{-k \pm \sqrt{k^2 + 4\mu}}{2\mu}$  sind;

2. die Punkte  $\xi = 0, \eta = \eta_{1,2}$  Knotenpunkte sind. Durch sie gehen alle reellen Integralkurven.

Zu einer weiteren Diskussion der Integralkurven gehen wir wieder zurück auf die Beziehung

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{\xi - 1 - k\eta + \frac{1}{4}(1-k^2)\eta^2}{\mu\eta\xi}.$$

Wir entnehmen hieraus zunächst, daß alle Integralkurven die  $\xi$ -Achse rechtwinklig schneiden, da für  $\eta=0$  und beliebiges  $\xi$

<sup>1)</sup> Man findet die Arbeit Poincarés dargestellt in Picard, *Traité d'analyse* III. Kap. 9.; Horn, *Sammlung Schubert* Bd. 50. § 75.

stets  $d\eta/d\xi = \infty$  ist. Eine Ausnahme macht einzig der oben bereits besprochene Fall  $\eta = 0$ ,  $\xi = 1$ , für den wir einen von  $90^\circ$  verschiedenen Einfallswinkel fanden.

Weiter können wir aus der angegebenen Beziehung ersehen, daß das System der Integralkurven zur  $\xi$ -Achse nicht symmetrisch ist. Zu demselben Wert von  $\xi$  gehören zwei verschiedene Werte von  $d\eta/d\xi$ , je nachdem wir  $\eta$  mit dem positiven oder negativen Vorzeichen nehmen. Zur Vervollständigung des Kurvenbildes wollen wir noch diejenigen Kurven untersuchen, welche die  $\xi$ -Achse in großer Entfernung von  $\xi = 0$  schneiden. Bezeichnen wir mit  $\xi_m$  die Abszisse des Schnittpunktes, so wird zu jedem  $\xi_m$  eine Integralkurve gehören und wir wollen nun sehen, welche Form diese für sehr großes  $\xi_m$  annehmen. Wir schreiben die Gleichung in der Form:

$$\mu \eta \frac{d\eta}{d\xi'} = 1 - \frac{1}{\xi' + \xi_m} (1 + k\eta - \frac{1}{4}(1 - k^2)\eta^2)$$

(wobei  $\xi' = \xi - \xi_m$ ).

Die betrachtete Kurve durchschneidet also die  $\xi$ -Achse im Punkte  $\xi = \xi_m$  und möge durch diesen Wert definiert sein. Je größer  $\xi_m$  wird, desto mehr werden sich die Integralkurven den durch die folgende Gleichung gegebenen nähern:

$$\mu \cdot \eta \frac{d\eta}{d\xi'} = 1,$$

d. h. sie werden mehr und mehr den Parabeln ähnlich werden:

$$\xi' = \frac{\mu}{2} \eta^2 \quad \text{oder} \quad \xi - \xi_m = \frac{\mu}{2} \eta^2.$$

Zum Schlusse wird es vielleicht nicht überflüssig sein, den speziellen Fall  $k=0$  zu betrachten, d. h. den Fall gleicher Geschwindigkeiten der beiden Ionenarten. Unter der Annahme  $k=0$  werden die Integralkurven, wie man leicht ein- sieht, symmetrisch zur  $\xi$ -Achse verlaufen; alle anderen Betrachtungen (über die singulären Punkte usw.) dagegen gelten noch ebenso wie oben. Die Integralkurven für den Fall  $k=0$  werden uns daher, wenn wir von dem Mangel an Symmetrie zur  $\xi$ -Achse absehen, qualitativ ein gutes Bild der Kurven im allgemeinen Fall geben, zumal da wir für  $k=0$  die Gleichung direkt integrieren können. Die Integration liefert den Wert

$$\eta^2 = \frac{4}{2\mu - 1} (\xi + 2\mu - 1) \left\{ 1 - \frac{(\xi_m + 2\mu - 1)}{(\xi + 2\mu - 1)} \cdot \frac{\xi^{\frac{1}{2\mu}}}{\xi_m^{\frac{1}{2\mu}}} \right\},$$

der identisch ist mit dem für diesen Fall schon von Thomson<sup>1)</sup> angegebenen Integral. Ich habe zur besseren Orientierung diese Kurven in Fig. 2 zeichnerisch dargestellt.

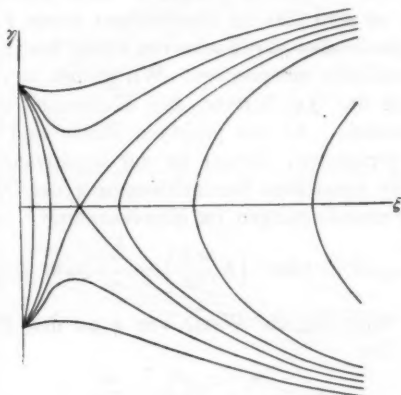


Fig. 2.

Alles zusammengefaßt erhalten wir nun das folgende qualitative Bild der Integralkurven. Eine Gruppe von Kurven geht durch die beiden Knotenpunkte  $\eta_1$  und  $\eta_2$  und verläuft nach rechts hin, ohne die  $\xi$ -Achse zu treffen, ins Unendliche. Eine andere Gruppe, deren Kurven die  $\xi$ -Achse senkrecht durchschneiden, besteht aus zwei Ästen, von denen der eine durch die beiden Knotenpunkte geht, der andere im Punkte  $\xi_m$  die  $\xi$ -Achse durchsetzt und nach links hin konvex ist. Die Kurven dieses Astes gehen für große  $\xi_m$  mehr und mehr in Parabelform über. Eine dritte Gruppe endlich besteht aus den beiden Kurven, welche durch den Sattelpunkt und je einen der Knotenpunkte gehen. (Vgl. Fig. 3.)

1) J. J. Thomson, l. c. p. 86.

## c) Grenzbedingung. Physikalisches.

Die eben diskutierten Integralkurven geben uns gemäß den Substitutionen

$$\xi = \frac{q u^3 e^2}{\alpha i^2} E^2, \quad \eta = \frac{u}{i} E \frac{dE}{dx}$$

eine Beziehung zwischen  $E^2$  und  $E \cdot (dE/dx)$ . Wenn wir auf einer  $(\xi \eta)$ -Kurve von einem Punkte  $A$  nach einem Punkte  $K$  fortschreiten, so wird dies im Kondensator einem Fortschreiten auf der entsprechenden  $(Ex)$ -Kurve von einem bestimmten Punkt nach einem anderen entsprechen. Wir wollen nun bestimmen, welche Punkte der  $(\xi \eta)$ -Kurven den Elektroden des Kondensators entsprechen. An der positiven Platte sind keine positiven Ionen vorhanden, ebenso an der negativen keine negativen. Bei der gemachten Vernachlässigung der Diffusion sind daher die Grenzbedingungen im Kondensator:

$$n_1 = 0 \text{ bzw. } n_2 = 0 \text{ oder } \left( E \frac{dE}{dx} \right) = \frac{i}{u_1} \text{ bzw. } E \frac{dE}{dx} = - \frac{i}{u_2}$$

und daraus folgt für die Werte von  $\eta$  an den Platten nach Gleichung p. 324

$$\eta_A = \frac{u}{u_1}, \quad \eta_K = - \frac{u}{u_2}.$$

Die Elektrodenpunkte werden also durch zwei zur  $\xi$ -Achse parallele Gerade ausgeschnitten.

Wir wollen nun zeigen, daß nur die rechten Äste der Gruppe II und III physikalische Bedeutung haben, daß also nur diese für die weitere Behandlung in Betracht kommen.

Von einer brauchbaren Integralkurve müssen wir verlangen, daß sie zwei Punkte, die auf den Grenzlinien  $G_A$  und  $G_K$  liegen, verbindet.<sup>1)</sup> Seien  $A$  und  $K$  zwei solche Punkte und gehen wir von dem einen zum andern, so entspricht diesem Weg der Gang von der Anode zur Kathode auf der entsprechenden Kraftkurve im Kondensator.

1) Es sei auf eine interessante Arbeit von Jeans, Phil. Mag. (1) 1901 hingewiesen, die mir erst nach Vollendung dieser Arbeit bekannt wurde. Jeans schreibt auch den Kurven, die wir hier ausschließen, in dem Falle *geschichteter* Entladung physikalische Bedeutung zu.



Zunächst scheiden die Kurven der Gruppe I aus. Denn man müßte, um von einem Punkte  $A$  nach einem Punkte  $K$  zu gelangen, falls überhaupt ein Zusammenhang besteht, entweder durch die Gebiete mit negativem oder mit unendlich großem  $\xi$ , was beides physikalisch keinen Sinn hat. Ebenso

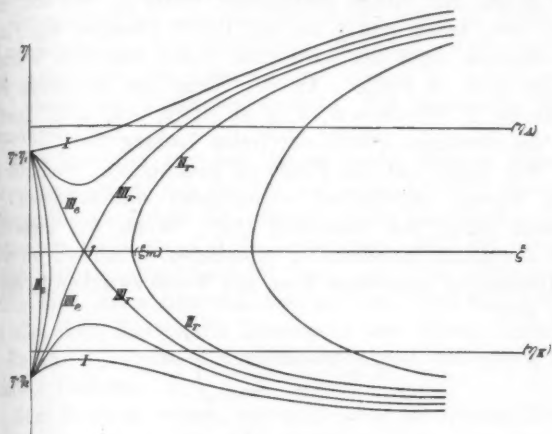


Fig. 3.

scheiden, wie man aus der Fig. 3 sieht, die Kurven II<sub>1</sub> aus. Die beiden Kurven III müssen wir genauer untersuchen. Kommen wir von rechts her in den Sattel, so fragt es sich, welchen der drei anderen Kurvenzweige wir als Fortsetzung des begangenen ansehen wollen; es zeigt sich, daß wir nur den sich wieder nach rechts hin erstreckenden wählen können.<sup>1)</sup> Denn dieser liefert zusammen mit dem ersten in der Tat eine Integralkurve, die sich den Kurven, die allein als solche dann auch bleiben, als Grenzfall nach links hin anschließt.

Die hier weiter zu betrachtenden Kurven reduzieren sich also auf eine Schar nach links konvexer, parabelähnlicher Kurven, welche in ihrem Scheitel  $\xi_m$  die  $\xi$ -Achse senkrecht durchsetzen und links begrenzt werden von der soeben besprochenen, im Sattelpunkt unstetigen Kurve, nach rechts im unendlichen von einer Parabel.

1) Vgl. Picard, Traité d'analyse III. p. 241.

## d) Zuordnung des Stromes.

Als Lösung der Gleichung (Ia) haben wir also nun die Kurven  $II_r$  erhalten (vgl. Fig. 3); deren physikalische Bedeutung ganz klar ist.  $\xi$  ist proportional mit  $E^2$ ,  $\eta$  mit  $E \cdot (dE/dx)$ . Wir gehen mit einem bestimmten Werte  $\xi_A$  von der einen Platte aus, sehen, daß  $\xi$  und mit ihm  $E$  zwischen den Platten ein *Minimum* erreichen wird, und enden mit dem Werte  $\xi_K$  in der anderen Platte. An der Stelle der minimalen Feldstärke ist  $E \cdot (dE/dx) = 0$ , d. h. es ist  $(n_1 - n_2) = 0$ . Dort ist also die räumliche Dichte der freien Ladung Null.

Wir haben nun die Frage zu untersuchen, wodurch sich diese Kurven physikalisch voneinander unterscheiden. Die Antwort liefert uns Gleichung (Ib). Wenn wir diese links über den ganzen Kondensator integrieren, so müssen wir rechts die Integration erstrecken über alle Werte zwischen  $\xi_A$  und  $\xi_K$ . Dies gibt

$$1 = \frac{1 - k^2}{4\mu} \frac{i}{J_{\max.}} \cdot \int_{\xi_K}^{\xi_A} \frac{d\xi}{\eta}.$$

Das Integral rechts läßt sich auswerten und wird irgend einem bestimmten, für die verschiedenen Kurven verschiedenen Wert ergeben, den wir mit  $f(\xi_m)$  bezeichnen wollen, da jede Kurve durch ihr  $\xi_m$  charakterisiert wird. Es ist dann also:

$$f(\xi_m) = \frac{J_{\max.}}{i} \cdot \frac{4\mu}{1 - k^2}$$

und hieraus sehen wir, daß zu jeder Kurve ein bestimmter Wert von  $J_m/i$  gehören wird.

Es interessieren uns hier zunächst die beiden Grenzfälle unserer Kurven. Haben wir für diese das zugehörige  $J_m/i$  bestimmt, so werden die zu den anderen Kurven gehörenden  $J_m/i$  zwischen diesen beiden Grenzwerten liegen. Für die im Unendlichen gelegene Parabel ist dies sehr einfach. Es ist hier nach p. 326

$$f(\xi_m) = \mu \int_{-\eta_K}^{+\eta_A} d\eta.$$

Führt man dieses Integral aus, so erhält man

$$\mu(\eta_A + \eta_K) = \frac{J_m}{i} \frac{4\mu}{1-k^2}, \quad \frac{J_{\max.}}{i} = 1.$$

Der Grenzkurve rechts entspricht also der Wert  $i = J_{\max.}$ , d. h. der Sättigungsstrom.

Untersuchen wir nun die Grenzkurve links, so finden wir, daß das Integral  $\int d\xi/\eta$  den Wert  $\infty$  annimmt, wie dies ja sofort folgt, wenn man die Integralkurve in der Nähe von  $\eta = 0$ ,  $\xi = 1$  durch die Tangenten ersetzt. Wir haben also für die Grenzkurve links  $f(\xi_m) = \infty$ , d. h.  $i = 0$ .

Was nun die zwischen diesen beiden Kurven liegenden Kurven anlangt, so hat für sie das Integral  $\int d\xi/\eta$  bestimmte endliche Werte, welche den jeweils zu der betreffenden Kurve gehörenden Wert von  $J_{\max.}/i$  bestimmen. Daß die Integrale endlich bleiben, obwohl an der Stelle  $\eta = 0$  der Integrand unendlich wird, kann man sich klar machen, wenn man bedenkt, daß alle diese Kurven im Gegensatze zur linken Grenzkurve im Punkte  $\xi_m$  einen Krümmungskreis von endlichem ( $\neq 0$ ) Radius  $r$  besitzen.

Zum Schlusse wollen wir noch eine Beziehung ableiten, die Thomson (l. c.) für den Sättigungsstrom angegeben hat und die sich hier sofort ergibt. Betrachten wir die  $(\xi\eta)$ -Parabel für den Sättigungsstrom und bezeichnen wir mit  $x_m$  den Abstand des Minimumspunktes der Feldstärke von der negativen Platte, so erhalten wir nach p. 324 und 326

$$\frac{x_m}{l} = \frac{1-k^2}{4} \int_{\eta_K}^0 d\eta = \frac{u_1}{u}, \quad \frac{l-x_m}{l} = \frac{1-k^2}{4} \int_0^{\eta_A} d\eta = \frac{u_2}{u},$$

also

$$x_m : (l - x_m) = u_1 : u_2.$$

Die Entfernungen des Minimalpunktes von den beiden Platten verhalten sich also wie die Beweglichkeiten der von diesen Platten wegwandernden Ionen.<sup>1)</sup> Allgemein gilt der geometrische Satz: Die Entfernungen des Minimalpunktes von den beiden Platten verhalten sich wie die Integrale  $\int d\xi/\eta$ , erstreckt je über einen Zweig der  $(\xi\eta)$ -Kurve.

1) Betreff einer genaueren Diskussion dieses Satzes vgl. Anhang.

## 2. Reihenentwickelungen und Näherungsformeln der Integrale.

A. Reihen nach Potenzen von  $(\xi - \xi_m)$ .

## a) Aufstellung der Reihen.

Wir betrachten die Differentialgleichung

$$\mu \eta \frac{d\eta}{d\xi} = 1 - \frac{1}{\xi} (1 + k\eta - m\eta^2), \quad (m = \frac{1}{2}(1 - k^2))$$

deren Integralkurven wir im vorigen Abschnitt diskutiert haben, und versuchen, für diese Integrale passende Reihenentwickelungen zu finden. Den Elektroden, von denen die Entwickelungen Mies für schwache Ströme ausgehen, entsprechen die Punkte, in denen die „Grenzgeraden“ die Integralkurven schneiden; es geht aus der Fig. 3 hervor, daß eine Entwickelung von diesen Punkten aus unnatürlich wäre. Genau dasselbe wäre der Fall für den Ausgangspunkt der Mieschen Entwickelung für starke Ströme, der auf der geometrischen Mittelebene des Kondensators und in unserer Figur irgendwo auf den Integralkurven in der Nähe von  $\xi_m$  liegt. Vielmehr weist die Form der Integralkurven darauf hin, als Ausgangspunkt einer Reihe die Punkte  $\xi_m$  zu wählen und wir stellen uns deshalb die Aufgabe,  $\eta$  als Funktion von  $\xi$  von diesen Punkten aus zu entwickeln.

Wir können auf folgende Weise feststellen, nach welchen Potenzen von  $(\xi - \xi_m)$  die Reihe für  $\eta$  fortzuschreiben hat<sup>1)</sup>:

Die Riemannsche Fläche, welche zur Funktion  $\eta(\xi)$  gehört, wird in der Nähe von  $\xi_m$ , wie die Figur direkt zeigt, aus zwei Blättern bestehen, so daß in  $\xi_m$  ein Verzweigungspunkt liegt. Eine Funktion  $\eta(\xi)$  gestattet aber in der Umgebung eines solchen Verzweigungspunktes mit endlicher Blätterzahl 2 die Darstellung in folgende konvergente Reihe

$$(1) \quad \eta = a_0 + a_1 (\xi - \xi_m)^{1/2} + a_2 (\xi - \xi_m)^{3/2} + a_3 (\xi - \xi_m)^{5/2} + \dots$$

Da nun im Verzweigungspunkt selbst  $\xi = \xi_m$  und  $\eta = 0$  ist, muß  $a_0 = 0$  sein. Wir haben also für  $\eta$  eine Reihe anzusetzen, welche kein konstantes Glied enthält und nach ganzen

1) Man kann zu demselben Ansatz für  $\eta$  auch durch rein geometrische Betrachtungen gelangen, vgl. Diss. p. 26.

Potenzen von  $(\xi - \xi_m)^{1/2}$  fortschreitet. Eine Ausnahme macht die Fläche, welche zu  $\xi_m = 1$  gehört. Für diese Grenzkurve wird also an Stelle von (1) die folgende Reihe treten müssen, welche nach ganzen Potenzen von  $(\xi - \xi_m)$  fortschreitet:

$$\eta = b_1(\xi - \xi_m) + b_2(\xi - \xi_m)^2 + \dots$$

b) Berechnung der Koeffizienten.

Die Differentialgleichung schreiben wir durch Einführung von  $x = \sqrt{\xi - \xi_m}$  in der Form:

$$\frac{\mu}{2} \frac{d\eta^2}{dx} - 2x \frac{x^2 + \xi_m - 1 - k\eta + m\eta^2}{\xi_m + x^2},$$

die wir für die Rechnung bequemer schreiben:

$$\frac{\mu}{2} \xi_m \frac{d\eta^2}{dx} + \frac{\mu}{2} x^2 \frac{d\eta^2}{dx} - 2x \xi_m - 2x^3 + 2x + 2kx\eta - 2mx\eta^2 = 0.$$

In dieser Gleichung setzen wir für  $\eta$  die Reihe ein:

$$\eta = a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots$$

und setzen die Koeffizienten der einzelnen Potenzen von  $x$  gleich Null. Wir erhalten so für die Koeffizienten  $a_i$  Gleichungen, welche die Größen sukzessive zu berechnen gestatten. Die ersten drei dieser Gleichungen lauten:

$$\begin{cases} \frac{\mu}{2} \xi_m a_1^2 - \xi_m + 1 = 0, \\ \frac{3\mu}{2} \xi_m a_1 a_2 + k a_1 = 0, \\ \frac{1}{2} \left\{ \frac{4\mu}{2} \xi_m (a_1^2 + 2a_1 a_3) + \left( \frac{2\mu}{2} - 2m \right) a_1^2 \right\} + k a_2 - 1 = 0, \end{cases}$$

Die  $k'$ -te Gleichung lautet, falls  $k'$  gerade ist ( $k' > 2$ ):

$$0 = \frac{k' + 1}{2} \mu \xi_m \sum_{(r+l)=k'+1} a_r a_l + \left( \frac{k' - 1}{2} \mu - 2m \right) \sum_{(r+l)=k'-1} a_r a_l + k a_{k'-1},$$

falls  $k'$  ungerade ist ( $k' > 3$ )

$$\begin{aligned} 0 = & \frac{k' + 1}{2} \mu \xi_m \sum_{(r+l)=k'+1} (2a_r a_l + a_l^2) \\ & + \left( \frac{k' - 1}{2} \mu - 2m \right) \sum_{(r+l)=k'-1} (2a_r a_l + a_l^2) + 2k a_{k'-1}. \end{aligned}$$

Es ist mit geringer Mühe verbunden, aus diesen Gleichungen nacheinander  $a_1, a_2 \dots$  zu berechnen. Hat man z. B. alle Koeffizienten bis  $a_{k-1}$  gefunden und geht mit ihren Werten in die nächste Gleichung ein, so sieht man, daß diese  $a_k$  nur linear enthält, also  $a_k$  eindeutig liefert. Eine Ausnahme macht nur die erste Gleichung für  $a_1$ , welche zwei der Größe nach gleiche, dem Vorzeichen nach verschiedene Werte liefert, wie dies ja auch sein muß. Wir haben also die Entwicklungen:

$$\text{positiver Ast (A)} \quad \eta = a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots$$

$$\text{negativer Ast (B)} \quad \eta = -a_1 x + a_2 x^2 - a_3 x^3 + \dots$$

Ich habe einige Koeffizienten aus den Gleichungen (I) explizit berechnet. Ist ein bestimmtes Gas gegeben, so hat man in die folgenden Formeln nur für  $k, \mu, m$  die diesem Gase entsprechenden Werte einzusetzen. Natürlich enthalten die Ausdrücke für die Koeffizienten auch den Wert  $\xi_m$ , der für jede gewünschte  $(\xi \eta)$ -Kurve besonders eingesetzt werden muß. Für die  $a_1$  erhielt ich:

$$(II) \left\{ \begin{aligned} a_1 &= \sqrt{\frac{2}{\mu}} \sqrt{\frac{\xi_m - 1}{\xi_m}}, \\ a_2 &= -\frac{2k}{3\mu \cdot \xi_m}, \\ a_3 &= \frac{18m(\xi_m - 1) + A}{18\mu^2 \sqrt{\frac{2}{\mu}} \cdot \xi_m \cdot \sqrt{\xi_m} \cdot \sqrt{\xi_m - 1}}, & A &= 2k^2 + 9\mu \\ a_4 &= \frac{-6k B(\xi_m - 1) + \frac{1}{3}k A}{15\mu^2 \xi_m^2 (\xi_m - 1)}, & B &= (m - \mu) \\ a_5 &= \frac{m(\xi_m - 1)^2 (675m - 1080\mu) + (\xi_m - 1) \{ (144k^2 + 540\mu) B - 45mA \} + 4k^2 A - \frac{1}{3}A^2}{15 \cdot 18 \cdot 6 \cdot \mu^2 \sqrt{\frac{2}{\mu}} \cdot \xi_m^3 (\xi_m - 1) \sqrt{\xi_m} \cdot \sqrt{\xi_m - 1}} \end{aligned} \right.$$

Für die weiteren Koeffizienten empfiehlt es sich, die ursprünglichen Gleichungen (I) zu benutzen, da die expliziten Formeln zu kompliziert werden.

#### c) Gültigkeitsbereich der Reihe.

Wir hatten im vorhergehenden für den Fall  $\xi_m > 1$  die Reihe  $\eta = a_1 x + a_2 x^2 + \dots$  abgeleitet und für die Koeffizienten allgemeine Ausdrücke angegeben. Für Werte von  $\xi_m$ ,

die nicht zu nahe an 1 liegen, konvergiert diese Reihe nun recht gut, wie man aus den für die Koeffizienten gegebenen Werten ohne weiteres ersehen kann, wenigstens solange wir uns nicht zu weit von dem Punkte ( $\eta = 0$ ,  $x = 0$ ) entfernen. Im nächsten Abschnitt werden wir nun sehen, daß wir die Darstellung des Integrals der Differentialgleichung durch die Reihe nur in der nächsten Umgebung dieses Punktes benötigen, so daß also für das Folgende die Reihe das Integral befriedigend darstellt. Daß die Reihe in dem gewählten kleinen Bereich um ( $x = 0$ ,  $\eta = 0$ ) herum tatsächlich konvergiert, wird durch die rasche Abnahme der einzelnen Glieder, wie ich glaube, in befriedigender Weise gezeigt; doch möchte ich bemerken, daß sich die Konvergenz auch vollständig streng auf Grund bekannter Sätze über die Darstellung des Integrals einer Differentialgleichung zeigen läßt; die Größe des Konvergenzbereiches anzugeben, war leider nicht möglich. Sicher wird die Reihe jedoch nicht außerhalb eines Streifens von der Breite  $2\xi_m$  konvergieren. Denn schreiben wir die Differentialgleichung in der Form

$$\mu \cdot \frac{d\eta}{dx} = 2x \cdot \frac{x^2 + \xi_m - 1 - k\eta + m\eta^2}{(\xi_m + x^2) \cdot \eta},$$

so sehen wir, daß bei  $x^2 + \xi_m = 0$ , d. h. bei  $\xi = 0$  im Reellen schon ein singulärer Punkt liegt. Es ist dies deshalb wichtig, weil es uns zeigt, daß erst für sehr große Werte von  $\xi_m$  die Reihe im ganzen Bereich des Kondensators (d. h. für  $\xi_m \leq \xi \leq \xi_{A,K}$ ) konvergieren kann. Aus den von Hrn. Mie angegebenen und später zu bestätigenden Resultaten findet man, daß erst für Ströme  $i > 0,95 J_m$  (entsprechend  $\xi_m > 10$ ) eine alleinige Anwendung der Reihe ohne Zuhilfenahme numerischer Darstellungsmethoden uns zu richtigen Resultaten führen könnte.

Man sieht nun aus den gegebenen Ausdrücken für die Koeffizienten weiter unmittelbar ein, daß die Reihe um so schlechter konvergiert, je mehr der Wert von  $\xi_m$  sich dem Wert 1 nähert. Für Werte  $\xi_m \sim 1$  (etwa  $\xi_m < 1,3$ ) ist die Reihe auch in der nächsten Umgebung der Punkte ( $x = 0$ ,  $\eta = 0$ ) zur Rechnung nicht mehr geeignet; für diese Fälle müssen wir uns also nach einem anderen Mittel umsehen, um

das Integral, wie dies nötig sein wird, *analytisch* darzustellen.<sup>1)</sup> Erst für  $\xi_m = 1$  selbst haben wir wieder die oben angegebene Reihe nach geraden Potenzen von  $x$  zur Verfügung.

Eine genauere allgemeine Betrachtung zeigt ferner, daß natürlich die Größe der Koeffizienten rasch abnimmt; doch ist stets:  $a_3 > a_2$ ,  $a_5 > a_4 \dots a_{2n+1} > a_{2n}$ ; es bestätigt dies auch die numerische Rechnung. Als Beispiel wollen wir die ersten Koeffizienten für Luft und für  $\xi_m = 2$  und  $\xi_m = 3$  nehmen:

$\xi_m = 2$	$\xi_m = 3$
$a_1 = + 0,7559,$	$a_1 = + 0,8729,$
$a_2 = - 0,0305,$	$a_2 = - 0,0203,$
$a_3 = + 0,1211,$	$a_3 = + 0,0567,$
$a_4 = + 0,0094,$	$a_4 = + 0,0084,$
$a_5 = - 0,0444,$	$a_5 = - 0,0127,$
$(a_6 = - 0,0039).$	

Im Interesse einer möglichst guten Annäherung an den wahren Wert der Reihen wird es daher liegen, diese mit einem ungeraden Glied abzubrechen.

#### Erste Methode der numerischen Rechnung.

Wir haben im vorigen Abschnitt gesehen, daß es möglich ist, für das Integral der zu behandelnden Differentialgleichung eine Reihenentwicklung zu geben, deren Koeffizienten wegen ihrer durchsichtigen Bauart sich in beliebiger Anzahl ohne große Mühe berechnen lassen. Leider jedoch stellte diese Reihe das Integral nicht im ganzen Bereich zwischen den Platten dar. Da die angegebene Reihe praktisch nur bis zu kleinen Werten von  $(\xi - \xi_m)$  gut konvergiert, ist es nicht einmal möglich, ihren ganzen Konvergenzbereich auszunutzen, sondern wir müssen uns nach einem anderen Weg umsehen, um  $\eta$  in größerer Entfernung von dem Punkte  $\xi_m$  als Funktion von  $\xi$  darzustellen.

Was in letzter Linie verlangt wird, ist  $E$  als Funktion von  $x$  zwischen den Platten darzustellen. Ist dies gelungen,

1) Diese Lücke wird im Abschnitt 2, c ausgefüllt werden.



so kann man die Potentialdifferenz  $v = \int_0^{l_0} E dx$  zwischen den beiden Elektroden ohne Schwierigkeit finden.

Wir gehen zurück zur Gleichung (Ib) p. 324, und setzen in dieser zur Unterscheidung von  $x = \sqrt{\xi - \xi_m}$  für das Weegelement im Kondensator  $dl$ . Um nun den zu einem bestimmten  $\xi_m$  gehörenden Strom zu finden und dann einem bestimmten  $x$  ein  $l$  zuzuordnen, müssen wir, ausgehend von der Kathode, ganz oder teilweise über den Kondensator integrieren. Dies gibt die leicht verständlichen Gleichungen:

$$(III) \quad \begin{cases} \frac{J_{\max.}}{i} = \frac{1 - k^2}{4\mu} \left\{ \int_0^{x_K} \frac{2x dx}{|\eta_-|} + \int_0^x \frac{2x dx}{\eta_+} \right\}, \\ \frac{l_0 - l}{l_0} = \frac{1 - k^2}{4\mu} \frac{i}{J_{\max.}} \left\{ \int_0^{x_A} \frac{2x dx}{\eta_+} - \int_0^x \frac{2x dx}{\eta_+} \right\}, \\ \frac{l_0 - l}{l_0} = \frac{1 - k^2}{4\mu} \frac{i}{J_{\max.}} \left\{ \int_0^{x_A} \frac{2x dx}{\eta_+} + \int_0^x \frac{2x dx}{|\eta_-|} \right\}^1. \end{cases}$$

Es kommt also darauf an, die Integrale

$$\int_0^x \frac{x dx}{\eta} \quad \text{für} \quad 0 \equiv x \equiv x_A(x_K)$$

auszuwerten. Dies verlangt punktweise Kenntnis von  $\eta$  als Funktion von  $x$ , und um diese zu erlangen, muß man die Differentialgleichung

$$\mu(\xi_m + x^2) \eta \frac{d\eta}{dx} + 2x(1 - \xi_m - x^2 + k\eta - m\eta^2) = 0,$$

welcher  $\eta$  genügt, graphisch integrieren. Ist dies geschehen, d. h. ist  $\eta$  tabuliert als Funktion von  $x$ , so ist die Auswertung der Integrale in den Gleichungen (III) nur noch mit geringer Mühe verbunden.

1) Zur Unterscheidung bezieht sich  $\eta_+$  auf den positiven,  $\eta_-$  auf den negativen Ast.  $l_0$  = Abstand der Kondensatorplatten.

Die graphische Integration dieser Differentialgleichungen läßt sich nun ohne weiteres ausführen, solange  $\eta$  sich mit  $\xi$  nicht schnell ändert, d. h. solange  $d\eta/d\xi$  nicht zu groß wird; betrachten wir die parabelähnlichen  $(\xi, \eta)$ -Kurven, so sehen wir, daß diese Bedingung erfüllt ist für alle Teile der Kurve, die nicht zu nahe an  $\xi_m$  liegen. Nimmt man das Integrationsintervall der numerischen Integration genügend klein, so wird man zwar ziemlich nahe an diese Punkte kommen können, ohne größere Fehler im Resultat befürchten zu müssen. In der nächsten Umgebung der Punkte  $\eta = 0$ ,  $\xi = \xi_m$  jedoch ist eine solche Rechnung auf keinen Fall mehr erlaubt, will man nicht jegliche Kontrolle über das Resultat der Rechnung verlieren. Genau dieselbe Schwierigkeit tritt ein bei der nachfolgenden Auswertung der Integrale  $\int_0^\eta d\xi/\eta$ ; in der Umgebung des Punktes  $\eta = 0$  versagt die numerische Integrationsmethode wegen der dort unendlichen Integranden.

Über diese Schwierigkeiten hilft uns nun die oben angegebene Reihe für  $\eta$

$$\eta = a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots$$

hinweg. Wie wir sahen, konvergiert diese Reihe gerade in der Umgebung der fraglichen Punkte ( $x = 0$ ,  $\eta = 0$ ) recht gut und ist dort für eine numerische Rechnung vorzüglich geeignet. Je mehr sich jedoch die zu berechnende Kurve der Grenzkurve links nähert (d. h. je näher  $\xi_m$  an den Wert 1 rückt), desto schlechter wird die Konvergenz, um schließlich in der nächsten Umgebung von  $\xi_m = 1$  (also etwa für alle  $\xi_m < 1,3$ ) zur Rechnung unbrauchbar zu werden. Für diese Fälle müssen wir uns also nach einem Ersatz für die Reihe umsehen. Ein solcher, d. h. also eine Darstellung der  $(\xi, \eta)$ -Kurve für sehr kleine  $\eta$  und Werte von  $\xi_m \sim 1$  wird im Abschnitt c) gegeben werden. Lassen wir diese Fälle zunächst noch außer acht, so gibt sich folgender Gang der Rechnung:

In der Umgebung des Punktes  $(0, 0)$  werden wir die Reihe für  $\eta$ , mit einer hinreichend großen Anzahl von Gliedern versehen, dazu benutzen, um  $\eta$  in einem Intervalle ( $x = 0$  bis  $x = x_1$ ) punktweise zu berechnen. Wenn wir dieses Intervall nur klein genug wählen, so wird die Reihe vorzüglich kon-

vergieren. Hat sie uns dann das Wertepaar  $x = x_1$ ,  $\eta = \eta_1$  geliefert, so können wir von diesem aus unbedenklich nach den üblichen Methoden den weiteren Verlauf der Kurve berechnen; es wird sich sogar zeigen, daß man wegen der geringen Krümmung dieser Kurve die Interpolationsintervalle ziemlich groß annehmen kann. Wie weit wir die Reihe anwenden, ist dabei prinzipiell gleichgültig, da es sich ja lediglich um die nächste Umgebung des gefährlichen Punktes  $(0, 0)$  handelt. Wie gesagt, wird jedoch die Reihe um so besser konvergieren, je kleiner der maximale in ihr benutzte Wert von  $x$  ist, so daß wir in Praxi schon sehr bald zur numerischen Integration übergehen werden. Das eben beschriebene Verfahren ist also, kurz gesagt, das folgende: In der Umgebung des Punktes  $x = 0$ ,  $\eta = 0$ , die zu einer graphischen Rechnung ungeeignet ist, integrieren wir die Differentialgleichung rein analytisch mit Hilfe einer für die Abhängige abgeleiteten Reihe. Erst in den Endpunkten des auf diese Weise erhaltenen Kurventeiles setzen wir mit der numerischen Integration ein.

Zur Ausführung dieser habe ich die von Gauss angegebene Methode<sup>1)</sup> verwendet. Ich habe gerade diese Methode gewählt, da sie für die Rechnung am bequemsten und übersichtlichsten wird, und außerdem in einer anderen Disziplin, nämlich in einem Teile der astronomischen Störungstheorie bereits die weiteste Verwendung gefunden hat.<sup>2)</sup>

#### B. Entwicklung nach Potenzen von $k$ .

Im vorigen Abschnitt wurde  $\eta$  als Funktion von  $\xi$  durch Anwendung einer graphischen Integrationsmethode gewonnen, wobei in der nächsten Umgebung der Punkte ( $\xi = 0$ ,  $\xi = \xi_m$ ) die früher abgeleitete Reihe benutzt wurde. Diese Methode versagte jedoch wegen der Unbrauchbarkeit der Reihe für Kurven, deren  $\xi_m$  sehr nahe an 1 liegt, und wird für diese Kurven im nächsten Abschnitt vervollständigt werden. Jedenfalls erhalten wir durch das angegebene numerische Verfahren

1) Vgl. z. B. J. Bauschinger, Die Bahnbestimmung der Himmelskörper p. 474 ff.

2) Das Resultat der Rechnung ist teilweise in den Kurven p. 348, 349, 350 zeichnerisch dargestellt.

Resultate, deren Richtigkeit bis auf einen Fehler von bekannter und beliebig zu beschränkender Größe feststeht. Im folgenden soll nun eine Methode entwickelt werden, die  $\eta$  als Funktion von  $\xi$  auf eleganterer Weise zu erhalten gestattet. Die dabei zur Verwendung kommenden Entwicklungen sind sicherlich sehr gut konvergent, wenn dies auch nicht allgemein gezeigt werden konnte. Doch haben wir in der Methode des vorigen Abschnittes ein Mittel, um ihre Richtigkeit sofort zu prüfen. Ich habe dies auch in mehreren Fällen getan und gefunden, daß schon *zwei* Glieder der im folgenden angegebenen Reihe  $\eta$  mit hinreichender Genauigkeit darstellen. Jedenfalls ist dadurch die Brauchbarkeit dieser Entwicklungen erwiesen und darf wohl ohne weiteres auch für andere Gase (die Rechnungen wurden durchgeführt für trockene Luft) angenommen werden.

Wie die Tabelle p. 324 zeigt, ist die Konstante  $k = \frac{u_1 - u_2}{u_1 + u_2}$  für alle Gase<sup>1)</sup> sehr klein, ihr Wert schwankt zwischen 0,16 und 0,04. Dies berechtigt uns, für  $\eta$  einen Ansatz der folgenden Form zu machen:

$$(1) \quad \eta = \eta_0 + k \cdot \eta_1 + k^2 \eta_2 + k^3 \eta_3 + \dots,$$

wobei  $\eta_0, \eta_1, \eta_2, \dots$  Funktionen von  $\xi$  sind. Um diese  $\eta_0$  zu bestimmen, setzen wir für  $\eta$  in der Differentialgleichung

$$\mu \eta \frac{d\eta}{d\xi} - 1 + \frac{1 + k\eta - m\eta^2}{\xi} = 0$$

die Reihe (1) ein und setzen die Koeffizienten der einzelnen Potenzen von  $k$  gleich Null.

1) *Anmerkung bei der Korrektur.* In einer zweiten Arbeit (Ann. d. Phys. 26. p. 597. 1908) hat Hr. Mie seine früheren Betrachtungen auf den Fall erweitert, daß  $k$  nicht mehr (wie dies in Gasen stets der Fall ist), klein gegen 1 ist und will dies in Analogie mit den Verhältnissen in manchen Elektrolyten auf schlecht leitende Flüssigkeiten (Hexan, Äthyläther usw.) angewendet wissen. Da nun die von mir hier benutzte Entwicklung  $B$  im wesentlichen — wenigstens für eine praktische Rechnung — an kleine Werte von  $k$  gebunden ist, so scheint mir ein Hinweis auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Jaffé (Ann. d. Phys. 32. p. 148. 1910) wichtig. Aus den dort angegebenen Ionenbeweglichkeiten in Hexan ergibt sich für  $k$  fast derselbe Wert wie in Luft (0,16), nämlich 0,18.

Dies gibt uns für die  $\eta$ , Differentialgleichungen, die man nach einiger Reduktion in der Form schreiben kann:

$$(A) \begin{cases} 0 = \mu \frac{d(\eta_0 \eta_1)}{d\xi} - \frac{(\eta_0 \eta_1)}{2\xi} + \frac{1 \cdot \eta_0}{4\xi}, \\ 0 = \mu \frac{d(\eta_0 \eta_2)}{d\xi} - \frac{(\eta_0 \eta_2)}{2\xi} + \frac{\eta_0 \eta_0}{4\xi} + \frac{1-\xi}{\xi} \cdot \left(\frac{\eta_1}{\eta_0}\right)^2, \\ 0 = \mu \frac{d(\eta_0 \eta_3)}{d\xi} - \frac{(\eta_0 \eta_3)}{2\xi} + \frac{\eta_1 \eta_0}{4\xi} + \frac{1-\xi}{\xi} \left\{ -\left(\frac{\eta_1}{\eta_0}\right)^3 + \frac{2\eta_1 \eta_2}{\eta_0^2} \right\}, \\ 0 = \mu \frac{d(\eta_0 \eta_4)}{d\xi} - \frac{(\eta_0 \eta_4)}{2\xi} + \frac{\eta_2 \eta_0}{4\xi} + \frac{1-\xi}{\xi} \left\{ +\left(\frac{\eta_1}{\eta_0}\right)^4 + \left(\frac{\eta_2}{\eta_0}\right)^2 \right. \\ \quad \left. + \frac{2\eta_1 \eta_0}{\eta_0^3} - \frac{2\eta_1^2 \eta_0}{\eta_0^3} \right\}, \\ 0 = \mu \frac{d(\eta_0 \eta_5)}{d\xi} - \frac{(\eta_0 \eta_5)}{2\xi} + \frac{\eta_1 \eta_0}{4\xi} + \frac{1-\xi}{\xi} \left\{ -\left(\frac{\eta_1}{\eta_0}\right)^5 + \frac{4\eta_1^3 \eta_2}{\eta_0^4} \right. \\ \quad \left. - \frac{3\eta_1^2 \eta_3}{\eta_0^3} - \frac{3\eta_2^2 \eta_1}{\eta_0^3} + \frac{2\eta_1 \eta_4}{\eta_0^2} + \frac{2\eta_1 \eta_3}{\eta_0^2} \right\} \\ \text{usw.} \end{cases}$$

Alle diese Gleichungen haben die allgemeine Form

$$\mu \frac{d(\eta_0 \eta_n)}{d\xi} - \frac{\eta_0 \eta_n}{2\xi} + \frac{1}{\xi} f_n(\eta_0 \eta_1 \dots \eta_{n-1}, \xi) = 0.$$

Das Integral hiervon ist

$$\eta_0 \eta_n = \xi^{\frac{1}{2\mu}} \left( C_n - \frac{1}{\mu} \int \frac{f_n}{\xi^{\frac{2\mu+1}{2\mu}}} d\xi \right).$$

Man kann also sukzessive die Werte von  $\eta_1 \eta_2 \dots$  finden, ausgehend von dem Wert für  $\eta_0$ , der aus der ersten Gleichung (A) folgt:

$$\eta_0^2 = C_0 \cdot \xi^{\frac{1}{2\mu}} + \frac{4}{2\mu-1} \xi + 4.$$

Die Konstanten  $C_n$  bestimmt man aus der Bedingung, daß für  $\xi = \xi_m$  die  $\eta_0 \eta_1 \eta_2 \dots$  einzeln verschwinden müssen. Man erhält dann

$$(2) \quad \eta_0^2 = \frac{4}{2\mu-1} (\xi + 2\mu - 1) \left\{ 1 - \frac{(\xi_m + 2\mu - 1) \cdot \xi^{\frac{1}{2\mu}}}{(\xi + 2\mu - 1) \xi_m^{\frac{1}{2\mu}}} \right\}$$

und

$$(3) \quad \eta_n = - \frac{\xi^{\frac{1}{2\mu}}}{\mu \cdot \eta_0} \int_{\xi_m}^{\xi} f_n \xi^{-\frac{2\mu+1}{2\mu}} d\xi.$$

Wir wollen nun zunächst noch einige Bemerkungen allgemeiner Art über die Reihe  $\eta_0 + k\eta_1 + \dots$  anfügen. Zunächst handelt es sich darum, die beiden Äste der  $(\eta, \xi)$ -Kurve, die im allgemeinen Fall nicht symmetrisch sind, in der Reihe zu unterscheiden. Für  $k = 0$  ist die Kurve  $(\eta, \xi)$  dargestellt durch das erste Glied  $\eta_0$  allein, d. h. wir haben die Lösung von Thomson.  $\eta_0$  ist symmetrisch zur  $\xi$ -Achse, wir aus (2) sofort folgt, da der eine Ast  $\eta_0 = +\sqrt{\dots}$ , der andere  $\eta_0 = -\sqrt{\dots}$  ist. Setzen wir nun in den Ausdrücken (3) für  $\eta_0$  einmal  $+\eta_0$  und einmal  $-\eta_0$  ein, so erhalten wir das entsprechende  $\eta_n$  für den positiven und den negativen Ast. Wie man aus dem Werte von  $f_n$ , wie er aus (B) folgt, ersieht, ist  $\eta_1, \eta_3, \eta_5 \dots$  für beide Äste dasselbe,  $\eta_2, \eta_4 \dots$  wechseln einfach ihr Zeichen. Wir haben also für die beiden Zweige die Reihen

$$|\eta_+| = \eta_0 + k\eta_1 + k^2\eta_2 + \dots$$

$$|\eta_-| = \eta_0 - k\eta_1 + k^2\eta_2 - \dots$$

Endlich bietet es einiges Interesse, das Verhalten der Reihe für sehr große Ströme (großes  $\xi_m$ ) zu untersuchen. Man kann in einfacher Weise zeigen, daß für  $\xi_m = \infty$ , d. h. für den Sättigungsstrom, vollständige Symmetrie eintritt und  $\eta$  in die Lösung von Thomson

$$\left( \eta = \eta_0 = \sqrt{\frac{2}{\mu} \sqrt{\xi - \xi_m}} \right)$$

übergeht.

Wir haben also im vorhergehenden gesehen, daß man  $\eta$  durch eine Reihe  $\eta_0 + k\eta_1 + \dots$  darstellen kann und haben für die  $\eta_0, \eta_1, \eta_2 \dots$  Ausdrücke angegeben. Bei einer Berechnung von  $\eta$  genügt es, nur die zwei ersten Glieder der Reihe mitzunehmen. Doch ist, wie bemerkt werden möge, die Hinzunahme etwa noch eines weiteren Gliedes  $\eta_3$  ohne Schwierigkeit und mit geringer Mühe verbunden. Ist  $\eta$  so als Funktion von  $\xi$  bekannt, so ist der Gang der weiteren Rechnung derselbe wie im vorigen Abschnitt. Bei der Berechnung der Integrale  $\int d\xi/\eta$  tritt jedoch für kleine  $\eta$  und Werte von  $\xi_m$ , die nahe an 1 liegen, wieder die schon erwähnte Schwierigkeit auf und muß auf die im nächsten Abschnitt gegebene Art umgangen werden.

Ich möchte noch bemerken, daß der Aufbau von  $\eta$  aus den additiven Gliedern  $\eta_0, k\eta_1, k\eta_2 \dots$  sehr klar zeigt, wie sich über die Thomsonsche symmetrische Lösung  $\eta_0$  die übrigen Glieder lagern und die Kurve unsymmetrisch machen. Auf Taf. I, p. 347 habe ich drei Kurven ( $\xi_m = 1, \xi_m = 1,3$  und  $\xi_m = 11$ ) eingetragen, welche durch Berechnung der zwei Glieder  $\eta_0$  und  $k\eta_1$  gewonnen wurden.

Endlich sei es gestattet, auch hier ein Zahlenbeispiel zu geben, und zwar die Werte der beiden Glieder  $\eta_0$  und  $k\eta_1$  für die Kurve  $\xi_m = 1$ , die wir später (p. 373) noch brauchen werden.

Kurve  $\xi_m = 1$ .

$\xi$	$\eta_0$	$k\eta_1$	$\eta_-$ ( $= \eta_0 + k\eta_1$ )	$\eta_+$ ( $= \eta_0 - k\eta_1$ )
1,0	0,000	0,000	0,000	0,000
1,2	0,144	0,008	0,152	0,136
4	0,273	0,015	0,288	0,258
6	0,393	0,021	0,414	0,372
8	0,506	0,027	0,533	0,479
2,0	0,610	0,032	0,642	0,578
4	0,804	0,041	0,845	0,763
8	0,981	0,048	1,029	0,933
3,2	1,144	0,054	1,198	1,090
6	1,297	0,059	1,356	1,238
4,0	1,440	0,064	1,504	1,376
4	1,576	0,069	1,645	1,507
8	1,705	0,073	1,778	1,632
3,2	1,828	0,077	1,905	1,751
6	1,947	0,081	2,028	1,866
6,0	2,061	0,084	2,145	1,977
4	2,170	0,087	2,257	2,083
8	2,277	0,090	2,367	2,187
7,2	2,380	0,093	2,473	2,287
6	2,479	0,095	2,574	2,384

C. Näherungsformel für kleine Werte von  $\xi_m$ .

Wie wir p. 338 gesehen hatten, wird die Reihe für  $\eta$  unbrauchbar für Kurven, deren  $\xi_m$  nahe an 1 liegt. Um für

diese  $\eta$  als Funktion von  $\xi$  in der Umgebung des Punktes ( $\eta = 0$ ,  $\xi = \xi_m$ ) darstellen zu können, wollen wir ausgehen von der ursprünglichen Differentialgleichung, die wir in der Form schreiben

$$(1) \quad \frac{d\xi}{d\eta} = \frac{\mu \cdot \eta \xi}{\xi - 1 - k\eta + m\eta^2},$$

wobei nun  $\eta$  sehr klein und  $\xi$  nahezu gleich  $\xi_m$  ist. Dabei wollen wir über  $\xi_m$  selbst noch keine Voraussetzung machen. Wir schreiben dann (1) in der Form

$$(1a) \quad \frac{d\xi}{d\eta} = \frac{\mu \cdot \eta (\xi_m + \xi - \xi_m)}{\xi - 1 - k\eta + m\eta^2}.$$

In unmittelbarer Nähe von  $\eta = 0$ ,  $\xi = \xi_m$  können wir dann das Integral von (1) darstellen durch das Integral von

$$(2) \quad \frac{d\xi}{d\eta} = \frac{\mu \cdot \eta \cdot \xi_m}{\xi - 1 - k\eta}.$$

Diese Gleichung kann man nun direkt integrieren. Bezeichnet man die Wurzeln der Gleichung  $z^2 - kz - \mu\xi_m$  mit  $+p$  und  $+q$ , so erhält man als Integral von (2)

$$(3) \quad (\xi - 1 - p\eta)^{\frac{k-p}{p-q}} (\xi - 1 - q\eta)^{\frac{q-k}{p-q}} = C.$$

Es ist dies die gesuchte Darstellung des Integrals von (1) für kleine  $\eta$ . Wir können noch etwas vereinfachen, wenn wir die Werte von  $p$  und  $q$  in die Exponenten einsetzen und bedenken, daß  $p + q = k$  ist. Die Konstante  $C$  bestimmen wir aus der Bedingung, daß  $\xi = \xi_m$  sein muß für  $\eta = 0$ . Dies gibt  $C = (\xi_m - 1)^{-1}$ , so daß wir nun schreiben können:

$$(4) \quad (\xi - 1 - p\eta)^{\frac{+q}{p-q}} (\xi - 1 - q\eta)^{\frac{-p}{p-q}} = (\xi_m - 1)^{-1}.$$

Es kommt, wie wir gesehen haben, darauf an, das Integral  $\int d\xi/\eta$  von  $\eta = 0$  bis zu einem kleinen Wert  $\eta_1$  über die beiden Äste der  $(\xi, \eta)$ -Kurve zu nehmen. Daß es konvergent ist, wurde bereits gezeigt. Im vorigen Abschnitt konnten wir, da die numerische Integration wegen der Unendlichkeitsstelle des Integranden versagte, die Integration mit Hilfe der Reihe für  $\eta$  ausführen. Für die Kurven mit



$\xi_m \sim 1$  muß nun an Stelle der Reihe der Ausdruck (4) treten. Dabei kann, um dies nochmals hervorzuheben, die eine Grenze  $\eta_1$  des Integrals sehr nahe an den Wert Null gerückt werden, so daß im Intervalle  $0 - \eta_1$  die Formel (4) sich der wahren ( $\xi \eta$ )-Kurve außerordentlich gut anschmiegt.

Wir führen nun in (4) folgende Größen ein:

$$X = \xi - 1, \quad Y = (p - q) \cdot \eta,$$

$$\frac{q}{p - q} = \beta, \quad \frac{-p}{p - q} = \alpha.$$

Dann nimmt (4) die Form an

$$(4a) \quad (X + \alpha Y)^\beta (X - \beta Y)^\alpha = \lambda$$

und es ist ferner

$$(5) \quad J = \int_{\eta=0}^{\eta=\eta_1} \frac{d\xi}{\eta} = (p - q) \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{Y}.$$

Wir machen nun weiter die Substitution:

$$(6) \quad \begin{cases} X + \alpha Y = Z^{\frac{1}{\beta}}, \\ X - \beta Y = T^{\frac{1}{\alpha}}. \end{cases}$$

Dann genügen  $Z$  und  $T$  nach (4a) der Bedingung  $T \cdot Z = \lambda$ . Wenn wir (6) geeignet kombinieren und bedenken, daß  $\alpha + \beta = -1$ , so wird nach (5) das Integral  $J$  in sehr einfacher Weise folgende Form annehmen:

$$J = (p - q) \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{Y} = (q - p) \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = (q - p) \log \frac{T_2}{T_1}.$$

Um die Grenzen zu bestimmen, gehen wir auf Gleichung (6) zurück. Die untere Grenze bestimmt sich sehr einfach, da für  $\eta = 0$ ,  $\xi = \xi_m$  nun  $Y = 0$ ,  $X = (\xi_m - 1)$  ist, zu  $T_1 = (\xi_m - 1)^\alpha$ . Für die obere Grenze  $T_2$  erhalten wir durch Subtraktion der beiden Gleichungen (6)

$$(\alpha + \beta)(p - q) \cdot \eta_1 = -T^{\frac{1}{\alpha}} + Z^{\frac{1}{\beta}}$$

hieraus in Verbindung mit

$$\alpha + \beta = -1, \quad Z \cdot T = \lambda$$

die Gleichung

$$(7) \quad (q - p) \eta_1 = T_2 \frac{1}{1+a} \cdot \lambda^{-\frac{1}{1+a}} - T_2 \frac{1}{a}.$$

Diese Gleichung muß auf bekannte Weise durch Näherungsmethoden aufgelöst werden.

#### D. Zusammenfassende Darstellung.

In den drei vorhergehenden Abschnitten wurden Methoden entwickelt, die, wie ich glaube, in einwandfreier Weise sowohl das Feld als auch die Charakteristik darzustellen gestatten. Nach diesen Methoden ist der Gang der Rechnung (deren Resultat für trockene Luft in einem Plattenkondensator auf Taf. III und IV dargestellt und mit dem von Mie [punktiert gezeichnet] verglichen ist) also nun der folgende:

Es handelt sich in erster Linie um eine numerische Darstellung des Integrals der Differentialgleichung

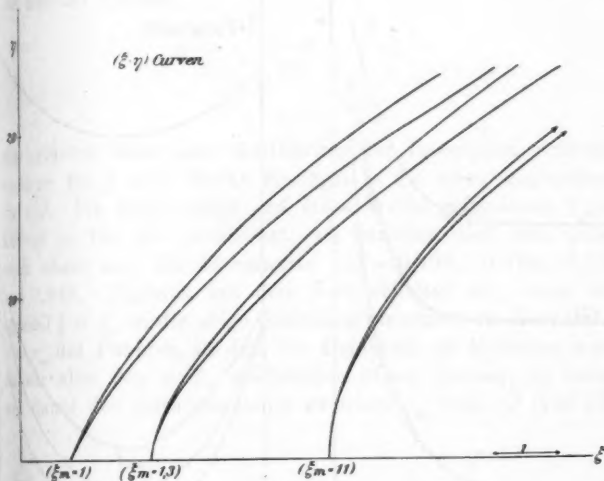
$$\mu \cdot \eta \frac{d\eta}{d\xi} - 1 + \frac{1}{\xi} (1 + k\eta - m\eta^2) = 0,$$

für ein bestimmtes Gas, das charakterisiert ist durch die Werte der Konstanten  $\mu$ ,  $k$ ,  $m = \frac{1}{4}(1 - k^2)$  und durch die Werte  $\eta_A$  und  $\eta_K$  an den Elektroden. Wir erhalten die Lösung d. h.  $\eta$  als Funktion von  $\xi$  für einen bestimmten Wert von  $\xi_m$  in Form einer Tabelle, entweder durch direkte numerische Integration wie im Abschnitt a) oder viel bequemer in Form einer Reihe nach Potenzen von  $k$  wie im Abschnitt b).

Es sei hier nochmals hingewiesen auf Taf. I, wo ich einige  $(\xi\eta)$ -Kurven gezeichnet habe. Die beiden Äste wurden dabei der Übersichtlichkeit halber auf dieselbe Seite der  $\xi$ -Achse gelegt. Die Abweichung der beiden Kurven voneinander gibt direkt ein Bild von der bestehenden Disymmetrie und die Kurven zeigen, wie diese mit wachsendem  $\xi_m$  (d. h. mit wachsendem  $i/J$ ) nach und nach verschwindet. Je mehr man sich also dem Sättigungsstrom nähert, desto mehr gleichen die Verhältnisse denen für den Fall gleicher Geschwindigkeiten.

Daß diese zweite Methode das richtige Resultat gibt, wird jedoch erst durch einen Vergleich mit dem auf die zuerst genannte Weise erhaltene Resultat sichergestellt. Ferner ist darauf zu achten, daß für Werte von  $\xi_m$ , die nahe an 1

liegen, die Rechnung des Abschnittes a) unterstützt werden muß durch gewisse Näherungsformeln, wie sie zuletzt angegeben wurden. Haben wir nun also  $\eta$  als Funktion von  $\xi$  berechnet, so können wir zugleich damit die Werte  $\xi_A$  und  $\xi_K$  an den Elektroden finden, welche dem Werte  $\eta = \eta_A$  und  $\eta_K$  entsprechen und zu dem bei der Rechnung speziell zugrunde gelegten  $\xi_m$  gehören.



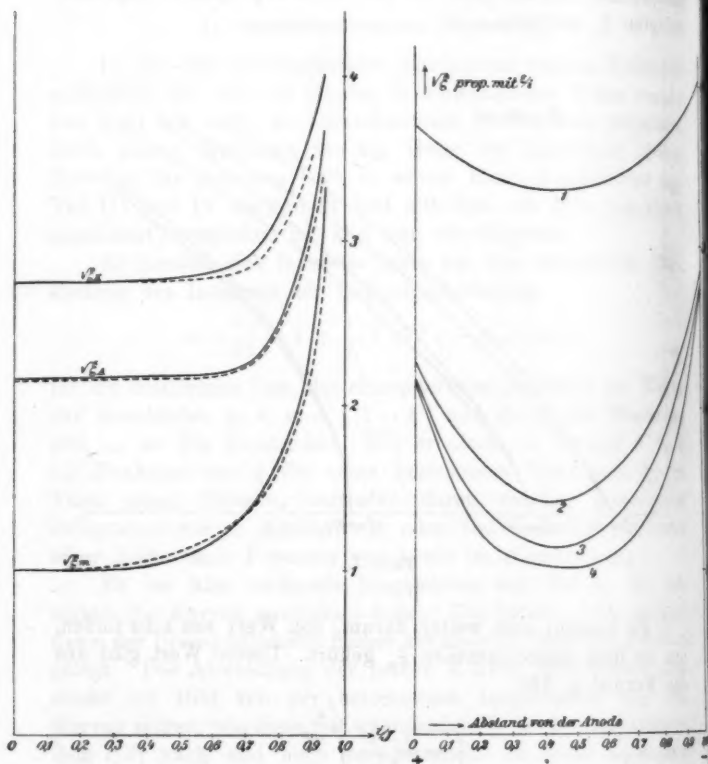
Tafel I.

Es handelt sich weiter darum, den Wert von  $i$  zu finden, der zu dem angenommenen  $\xi_m$  gehört. Diesen Wert gibt uns die Formel p. 330

$$\frac{J}{i} = \frac{1 - k^2}{4\mu} \int_{\xi_K}^{\xi_A} \frac{d\xi}{\eta},$$

die es also nötig macht, das Integral numerisch auszuwerten. Es ist dies nach der bekannten Methode von Gauss leicht möglich, da wir ja nun den Zusammenhang von  $\xi$  und  $\eta$  tabellarisch kennen. In der Nähe von ( $\xi = \xi_m$ ,  $\eta = 0$ ) jedoch

versagt diese Methode und muß durch eine direkte Integration ersetzt werden. Diese wird geleistet mit Hilfe der im Abschnitt a) gegebenen Reihen oder für Kurven  $\xi_m \sim 1$  mit Hilfe der schon erwähnten Näherungsformeln. Haben wir nun den Wert von  $i/J$  gefunden, der zu einem bestimmten  $\xi_m$  gehört,



----- Kurven nach Mie.

Tafel II. Feldstärke an den Elektroden  
und minim. Feldstärke in Abhängig-  
keit vom Strom.

Kurve 1.	$i/J = 0,949.$	$\xi_m = 11$
" 2.	$= 0,728.$	$= 2$
" 3.	$= 0,576.$	$= 1,3$
" 4.	$= 0,406.$	$= 1,04$

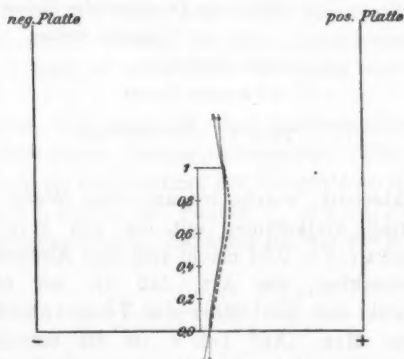
Tafel III. Das Feld im Platten-  
kondensator.

so kennen wir natürlich auch nach früherem die zugehörigen Werte  $\xi_A$  und  $\xi_K$ , d. h. wir kennen auch den Zusammenhang von  $i/J$  und  $\sqrt{\xi_m}$ ,  $\sqrt{\xi_K}$  und  $\sqrt{\xi_A}$  für diesen speziellen Wert. Durch Wiederholung der Rechnung, ausgehend von verschiedenen Werten für  $\xi_m$ , gelangen wir so zu den Kurven der Taf. II.

Das Feld für den nun bekannten Stromwert  $i/J$  finden wir aus der Formel

$$\frac{l-x}{l} = \frac{1-k^2}{4\mu} \frac{i}{J} \int_A^{\xi} \frac{d\xi}{\eta},$$

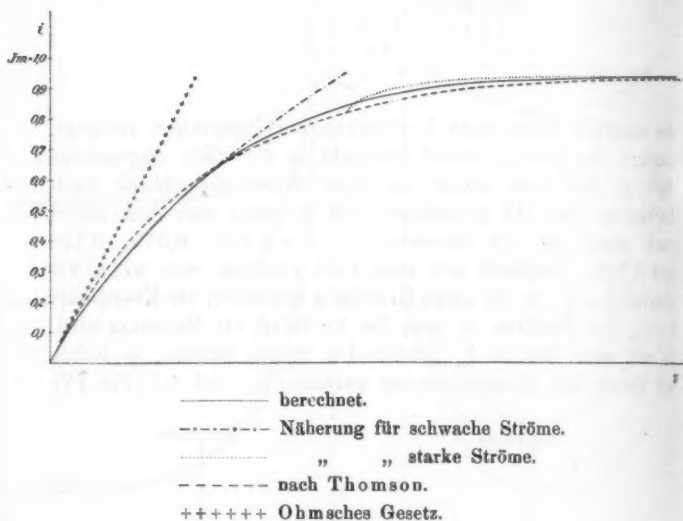
die natürlich keine neue Ausführung der Integration verlangt, sondern für  $\xi = \xi_K$  direkt übergeht in die eben angegebene für  $i/J$ . Ich habe einige auf diese Weise gefundenen Feldkurven in Taf. III gezeichnet; sie beziehen sich (von unten nach oben) auf die Stromwerte  $i/J = 0,406$ ,  $0,576$ ,  $0,728$  und  $0,949$ . Zugleich mit dem Feld erhalten wir, wenn wir speziell  $\xi = \xi_m$  in die obige Gleichung einsetzen, die Koordinate  $x = x_m$  des Punktes, in dem die Feldkraft ein Minimum wird; da wir aber den zu  $\xi_m$  gehörenden Strom kennen, so haben wir damit den Zusammenhang zwischen  $x_m$  und  $i/J$  (Taf. IV).



— berechnete Kurve. ---- Kurve nach Mic.

Tafel IV. Ort der minimalen Feldstärke.

Die Potentialdifferenz endlich, welche den Strom  $i/J$  unterhält, finden wir durch die Ausführung der Integration  $\int_0^i E dx$ , die keinerlei prinzipielle Schwierigkeiten bietet. Doch werde ich im nächsten Abschnitt allgemeine Formeln geben, die direkt  $V$  mit  $i$  verbinden, wenigstens wenn es sich um schwache oder um starke Ströme handelt. Im mittleren Bereich der Ströme allerdings sind wir gezwungen, diese numerische Integration auszuführen.



Tafel V. Charakteristik.

Die Charakteristik, welche ich auf diese Weise erhielt, deckt sich praktisch vollkommen mit der von Mie angegebenen. Erst bei etwa  $i/J = 0,94$  macht sich eine Abweichung zwischen beiden bemerkbar, der Art, daß die von mir gewonnene Charakteristik sich nun näher der Thomsonschen anschließt als die von Mie. Auf Taf. V ist die berechnete Charakteristik sowie die mit den im folgenden angegebenen Näherungsformeln gewonnene gezeichnet.

## 3. Einige Resultate allgemeiner Art.

Wir wollen in diesem Abschnitt auf Grund der bisher gewonnenen Formeln einige Resultate allgemeiner Natur ableiten. Dabei müssen wir uns, da es sich nun nicht mehr um die numerische Berechnung bestimmter Fälle handeln soll, entweder auf sehr schwache oder sehr starke Ströme beschränken, da nur für solche die im folgenden benutzten allgemeinen Formeln gültig sind.

## 1. Schwache Ströme.

Im vorigen Abschnitt sahen wir, daß sich die Beziehung zwischen  $\xi$  und  $\eta$  in der Nähe des Punktes  $\xi = \xi_m$ ,  $\eta = 0$  darstellt läßt durch

$$(\xi - 1 - p\eta)^{\frac{q}{p-q}} (\xi - 1 - q\eta)^{\frac{-p}{p-q}} = \lambda = (\xi_m - 1)^{-1}.$$

Um die beiden Äste der Kurve zu unterscheiden, haben wir dem  $\eta$  beide Vorzeichen zu geben und erhalten so

$$\text{positiver Ast: } (\xi - 1 - p\eta)^{\frac{q}{p-q}} (\xi - 1 - q\eta)^{\frac{-p}{p-q}} = \lambda,$$

$$\text{negativer Ast: } (\xi - 1 + p\eta)^{\frac{q}{p-q}} (\xi - 1 + q\eta)^{\frac{-p}{p-q}} = \lambda.$$

Dasselbe werden wir erreichen, wenn wir  $\eta$  stets positiv lassen und das Vorzeichen von  $k$  ändern, wie dies aus der Differentialgleichung (z. B. p. 344) folgt, d. h. wenn wir  $p$  mit  $-q$  und  $q$  mit  $-p$  vertauschen. Gemäß der oben angegebenen Definition vertauscht sich dann  $\alpha$  mit  $\beta$  beim Übergang von einem Ast zum anderen.

Wir wollen nun zunächst den Zusammenhang von  $\xi_m$  und  $i/J$  für sehr kleine Ströme untersuchen. Für  $\xi_m = 1$  ist  $i/J = 0$ , gesucht ist die Richtung der Tangente an die  $(\xi_m, i/J)$ - oder  $(\sqrt{\xi_m}, i/J)$ -Kurve im Punkte  $\xi_m = 1$ ,  $i/J = 0$ . (Wie hat diese Kurve gezeichnet). Zunächst ist, wie wir p. 345 sahen,

$$(1a) \quad \int_{\xi_m}^{\xi} \frac{d\xi}{\eta} = (q - p) \int_{(\xi_m - 1)^{\alpha, \beta}}^{T^{\alpha, \beta}} \frac{dT}{T}$$

$T_\alpha$  und  $T_\beta$  sind die den oberen Grenzen auf beiden Ästen entsprechenden Werte von  $T$ .

Ferner haben wir noch die p. 337 abgeleitete Beziehung (III) zu berücksichtigen. Die beiden Integrale in (2) können wir spalten in je zwei Summanden

$$\int_{\xi_m}^{\xi_A} \frac{d\xi}{\eta} = \int_{\xi_m}^{\xi_1} \frac{d\xi}{\eta} + \int_{\xi_1}^{\xi_A} \frac{d\xi}{\eta}.$$

und ebenso das zweite Integral, wo  $\xi_1$  einen wenig von  $\xi_m$  verschiedenen Wert bedeutet. Setzen wir nun nach (1) für das erste Teilintegral das entsprechende Integral in  $T$ , so ergibt dies

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{J}{i} &= \frac{1-k^2}{4\mu} \cdot (q-p) \left\{ \int_{(\xi_m-1)^\alpha}^{\alpha} \frac{dT}{T} + \int_{(\xi_m-1)^\beta}^{\beta} \frac{dT}{T} \right\} \\ &\quad + \frac{1-k^2}{4\mu} \left\{ \int_{\xi_1}^{\xi_A} \frac{d\xi}{\eta} + \int_{\xi_1}^{\xi_K} \frac{d\xi}{\eta} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Wenn wir nun Gleichung (3) anwenden auf die Grenzkurve für  $i/J = 0$ , so können wir jedenfalls die zweite Klammer vernachlässigen gegen die erste, da diese einen unendlich großen Wert hat, jener dagegen endlich bleibt. Dasselbe wird gelten für Kurven, die sich an die Grenzkurve unmittelbar anschließen. Denn auch für diese ist der Wert der ersten Klammer sehr groß gegen den der zweiten. Wir erhalten, wenn wir die Integration ausführen und nun  $\log T_{\alpha, \beta}$  gegen  $\log (\xi_m - 1)^{\alpha, \beta}$  weglassen (da  $\xi_m$  sehr nahe gleich 1 sein soll)

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{J}{i} &= \frac{1-k^2}{4\mu} (q-p) \cdot \log (\xi_m - 1)^{\alpha + \beta} \\ &= -\frac{1-k^2}{4\mu} (q-p) \log (\xi_m - 1). \quad (\alpha + \beta = -1) \end{aligned} \right.$$

Daraus ergibt sich endlich, wenn wir gleich zur Grenze  $\xi_m = 1$  übergehen,

$$(5) \quad \lim_{\xi_m=1} \frac{d\left(\frac{i}{J}\right)}{d\xi_m} = \text{prop.} \lim_{\xi_m=1} \frac{1}{(\log (\xi_m - 1))^2 \cdot (\xi_m - 1)} = \infty.$$



und also auch

$$\left( \frac{d \left( \frac{i}{J} \right)}{d \sqrt{\xi_m}} \right)_{\xi_m=1} = \infty, \quad \text{da} \quad \frac{d}{d \sqrt{\xi_m}} = \frac{d}{d \xi_m} \cdot \frac{1}{2 \sqrt{\xi_m}}.$$

Es ist dieses Resultat in Übereinstimmung mit den von Hrn. Mie und mir gezeichneten Kurven. Es wäre jedoch falsch, die Beziehung (4) weiter als auf die allernächste Umgebung von  $\xi_m = 1$  anwenden zu wollen. Schon für  $\xi_m = 1,04$  ergibt eine Rechnung nach den oben entwickelten stets gültigen Methoden, daß Gleichung (4) zu ganz falschen Resultaten führt.

Für die Grenzwerte  $\xi_A$  und  $\xi_K$  (Werte an den beiden Elektroden) können wir ebenso behaupten, daß

$$\frac{d \left( \frac{i}{J} \right)}{d \xi_A} \quad \text{oder} \quad \frac{d \left( \frac{i}{J} \right)}{d \xi_K}$$

für  $i/J = 0$  unendlich groß werden; und zwar kann man außerdem zeigen<sup>1)</sup>, daß die Kurven  $(\sqrt{\xi_{A,K}}, i/J)$  viel flacher in den Punkt  $i/J = 0$ ,  $\xi_m = 1$  einmünden, als die Kurve  $(\sqrt{\xi_m}, i/J)$ . Auch dies wird durch die tatsächlich berechnete Kurve bestätigt (vgl. Taf. II oder bei Mie).

Der Punkt  $x_m$ , wo  $E$  seinen kleinsten Wert im Kondensator erreicht, liegt, wie die Rechnung ergibt, nicht genau in der Mitte zwischen den beiden Platten, sondern etwas nach der Anode hin verschoben. Wir wollen die Lage dieses Punktes für die Grenze  $i/J = 0$  feststellen. Nach p. 337, (III<sub>2,3</sub>) ist

$$\frac{x_m}{l_0 - x_m} = \int_{\xi_m}^{\xi_A} \frac{d\xi}{\eta} : \int_{\xi_m}^{\xi_K} \frac{d\xi}{\eta}.$$

Dafür können wir für die der Grenzkurve benachbarten Kurven ebenso wie oben schreiben

$$\frac{x_m}{l_0 - x_m} = \int_{(\xi_m-1)\alpha}^{T_\alpha} \frac{dT}{T} : \int_{(\xi_m-1)\beta}^{T_\beta} \frac{dT}{T} = \frac{\alpha}{\beta},$$

1) Vgl. Diss. p. 67 ff.

wobei wieder  $\log T_{\alpha, \beta}$  vernachlässigt ist gegen  $\log(\xi_m - 1)^{\alpha, \beta}$ . Setzen wir nach p. 334, 335 für  $\alpha$  und  $\beta$  die Werte ein, so erhalten wir

$$\frac{x_m}{l_0 - x_m} = - \frac{k + \sqrt{4\mu \xi_m + k^2}}{k - \sqrt{4\mu \xi_m + k^2}}.$$

In der Grenze  $\xi_m = 1$  gibt dies z. B. für Luft den Wert 1,130; aus den Formeln von Mie folgt in guter Übereinstimmung der Wert 1,128. Denken wir uns eine Kurve konstruiert, welche  $i/J$  als Ordinaten,  $x_m$  als Abszissen enthält, so muß diese Kurve im Punkte  $i/J = 0$ ,  $(x_m)_0$  eine vertikale Tangente haben. Denn es ist  $(dx_m/d\xi_m)_{\xi_m=1}$  eine endliche Größe und nach p. 353

$$\left( \frac{d\xi_m}{d\left(\frac{i}{J}\right)} \right)_{\xi_m=1} = 0. \quad \text{Also ist} \quad \frac{dx_m}{d\left(\frac{i}{J}\right)} = 0.$$

Mie gibt p. 873 seiner Arbeit eine Formel an, aus welcher eine endliche, allerdings sehr große Neigungstangente folgt. Es besteht also in diesem Punkte eine Differenz zwischen dem hier gegebenen Resultat und dem von Mie, die allerdings, wie Taf. IV zeigt, nicht von großem Einfluß ist.

Um nun einen allgemeinen Ausdruck für die Charakteristik im Gebiete schwacher Ströme zu finden, gehen wir aus von der Gleichung für die Potentialdifferenz  $V$  der Platten

$$V = \int_0^l E dl.$$

Wir schreiben dafür, indem wir  $E$  und  $dl$  durch  $\xi$  und  $\eta$  ausdrücken (nach p. 324),

$$(5) \quad V = iR \int_{\xi_A}^{\xi_K} \frac{\sqrt{\xi} d\xi}{\eta} : \int_{\xi_A}^{\xi_K} \frac{d\xi}{\eta},$$

wobei  $R$  nach Mie der „Ohmsche“ Widerstand des Kondensators ist (d. h. der Widerstand beim Strom Null):

$$R = \frac{l_0}{e \cdot u} \sqrt{\frac{\alpha}{q}}.$$

Wir denken uns die beiden Integrale in (5) über die Grenzkurve  $\xi_m = 1$  genommen. Dann werden beide Integrale be-

kaumlich divergent und wir erhalten rechts einen unbestimmten Ausdruck  $\infty/\infty$ . Wir schreiben, um dies zu vermeiden statt (5)

$$(6) \quad \frac{V - iR}{iR} = \frac{\int_{\xi_A}^{\xi_K} \frac{\sqrt{\xi} d\xi}{\eta}}{\int_{\xi_A}^{\xi_K} \frac{d\xi}{\eta}} - 1 = \frac{i}{J} \frac{1 - k^2}{4\mu} \int_{\xi_A}^{\xi_K} \frac{\sqrt{\xi} - 1}{\eta} d\xi.$$

Nun hat das Integral rechts einen bestimmten endlichen Wert, da die Funktion unter dem Integrand stets (auch für  $\xi = 1$ ,  $\eta = 0$ ) endlich bleibt, wie man sich leicht überzeugt, wenn man die Grenzkurve in der Umgebung des fraglichen Punktes  $\xi = 1$ ,  $\eta = 0$  darstellt durch die beiden Tangenten. Aus (6) folgt dann

$$(7) \quad V = iR \left( 1 + \frac{i}{J} \frac{1 - k^2}{4\mu} \int_{\xi_A}^{\xi_K} \frac{\sqrt{\xi} - 1}{\eta} d\xi \right).$$

Es ist diese Formel folgendermaßen zu verstehen: Die Formel (7) stellt uns strenge die Charakteristik im ganzen Bereich der Ströme dar, wenn wir das Integral jeweils über die zu dem betreffenden Wert von  $i/J$  gehörende  $(\xi, \eta)$ -Kurve uns erstreckt denken. Wir benützen (7) als eine Näherungsformel für das Gebiet schwacher Ströme, indem wir für das Integral einen konstanten (von  $i/J$  unabhängigen Wert)  $Q_0$  einsetzen, der gleich ist dem Werte des Integrals

$$\int_{\xi_A}^{\xi_K} \frac{\sqrt{\xi} - 1}{\eta} d\xi,$$

erstreckt über die Grenzkurve.

Die so gewonnene Näherungsformel ist identisch mit der von Mie angegebenen:

$$V = iR \left( 1 + \frac{C_A + C_K}{2} \cdot \frac{i}{J} \right),$$

wobei  $C_A$  und  $C_K$  Konstante sind. Für trockene Luft findet Mie

$$\frac{C_A + C_K}{2} = 1,04,$$

die Charakteristik also in der Form

$$V = iR \left( 1 + 1,04 \cdot \frac{i}{J} \right).$$

Ich habe nun die Rechnung ebenfalls für trockene Luft durchgeführt und fand

$$\frac{1 - k^2}{4\mu} \cdot Q_0 = 1,08,$$

so daß die Charakteristik ist:

$$V = iR \left( 1 + 1,08 \cdot \frac{i}{J} \right)^1,$$

was mit Mie in guter Übereinstimmung ist. Die Formel von Mie gewinnt durch diese Darstellung, wie ich hoffe, eine anschauliche Bedeutung.

## 2. Starke Ströme.

Wir haben für die Integrale unserer Differentialgleichung p. 332 die folgende Reihe erhalten:

$$(1) \quad \eta = a_1 \sqrt{\xi - \xi_m} + a_2 (\sqrt{\xi - \xi_m})^2 + \dots$$

Diese Reihe gibt uns  $\eta$  als Funktion von  $\xi$ , speziell also auch die Werte  $\eta_{A,K}$  an den Elektroden als Funktion von  $\xi_{A,K}$ . Es handelt sich nun, wie wir früher sahen, nur stets um die Kenntnis von Integralen der Form

$$\int_{\xi_m}^{\xi_{A,K}} \frac{d\xi}{\eta}.$$

Die Anwendung der Reihe (1) nötigt uns, diese Integration nach  $\xi$  als unabhängige Veränderliche auszuführen, insbesondere also mit den von Kurve zu Kurve verschiedenen Grenzwerten  $\xi_{A,K}$  zu operieren, falls wir diese Integrale über die ganze  $(\xi, \eta)$ -Kurve ausdehnen wollen. Für Betrachtungen all-

1) Gezeichnet auf Taf. V.

gemeiner Art ist es nun nötig, umgekehrt wie hier  $\xi$  als Funktion von  $\eta$  auszudrücken. Hierdurch wird die fragliche Integration über eine Funktion von  $\eta$  zu führen, die Grenzen für alle Integrale dieselben konstanten Werte  $\eta_A$  und  $\eta_K$  (vgl. p. 328). Wir werden, um dies zu erreichen, durch (1) darauf geführt, für  $\xi$  als Funktion von  $\eta$  den folgenden Ansatz zu machen:

$$\xi = \xi_m + b_2 \eta^2 + b_3 \eta^3 + \dots,$$

wobei die Koeffizienten  $b$  Funktionen von  $\xi_m$  sind. Setzt man für  $\xi$  diesen Wert in die Differentialgleichung ein, so erhält man für die  $b$ , durch Auflösung der entstehenden eindeutigen Bestimmungsgleichungen die folgenden Werte:

$$b_2 = \frac{\mu \cdot \xi_m}{2(\xi_m - 1)},$$

$$b_3 = \frac{\mu \cdot k \xi_m}{3(\xi_m - 1)^2},$$

$$b_4 = -\frac{2 m \mu \cdot \xi_m (\xi_m - 1) + \mu \cdot \xi_m (\mu - 2 k^2)}{8(\xi_m - 1)^3},$$

$$b_5 = -\frac{\mu^3 k \xi_m (3 \xi_m + 5) + 12 m \mu k \xi_m (\xi_m - 1) - 6 \mu k^3 \xi_m}{30(\xi_m - 1)^4}$$

usw.

Die Reihe (2) konvergiert, wie man aus dieser Form der Koeffizienten sieht, im ganzen Kondensator, d. h. für alle Werte von  $\eta$  zwischen 0 und  $\eta_{A, K}$ , nur für große Werte von  $\xi_m$  gilt; und zwar muß man  $\xi_m$  größer als etwa 10 annehmen; um praktisch Konvergenz zu erreichen; der Wert  $\xi_m = 10$  entspricht einem Strom von etwa  $0,940 J_{\max.}$ , so daß also die folgenden Betrachtungen nur für solche nahezu gesättigte Ströme gelten sollen.

Aus der bekannten Beziehung

$$\frac{J}{i} = \frac{1 - k^2}{4 \mu} \int_{-\eta_K}^{\eta_A} \frac{d\xi}{\eta} \quad (\xi \text{ Funktion von } \eta)$$

erhalten wir, wenn wir nun für  $\xi$  die Reihe (2) einsetzen, die Form der Koeffizienten  $b$  berücksichtigen und nach der Ausführung der Integration nach Potenzen von  $1/(\xi_m - 1)$  ordnen:

$$\frac{J}{i} = \xi_m \left( \frac{1}{\xi_m - 1} + \frac{\alpha_2}{(\xi_m - 1)^2} + \frac{\alpha_3}{(\xi_m - 1)^3} + \dots \right),$$

worin die  $\alpha_2, \alpha_3 \dots$  reine Funktionen der Konstanten des Gases  $k, m, \mu$  sind. So ist z. B.

$$\alpha_2 = \frac{m - \frac{k^2}{2} - \frac{1}{3}}{m},$$

$$\alpha_3 = \frac{\left(\frac{\mu}{2} - k^2\right)(m - \frac{1}{3}) + k^2 m(m - \frac{1}{3})}{m^2} \text{ usw.}$$

Die Gleichung (4) gibt uns also allgemein den zu einem bestimmten  $\xi_m$  gehörenden Wert von  $i/J$ . Ebenso können wir nun eine Darstellung der Potentialdifferenz  $V$  als Funktion von  $\xi_m$  finden. Es ist

$$V = \int_0^{l_0} E dl;$$

führen wir in diese Formel  $\xi$  und  $\eta$  ein, so erhalten wir

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} V = \left(\frac{i}{J}\right)^2 l_0^2 \sqrt{q \cdot e} \cdot \frac{1 - k^2}{8} \frac{1}{u_1 u_2} \left(\frac{\alpha}{e}\right)^{3/2} \\ \int_{-\eta_K}^{\eta_A} ((2b_2 + 3b_3\eta + \dots) \sqrt{\xi_m + b_2\eta^2 + b_3\eta^3 + \dots}) d\eta. \end{array} \right.$$

Den Faktor vor dem Integral können wir etwas vereinfacht schreiben in der Form:

$$\frac{i^2}{J} \cdot R \cdot \frac{u_1 u_2}{\mu} \cdot 1)$$

Wenn wir nun in (5) die Wurzel binomisch entwickeln, was bei großem  $\xi_m$  erlaubt ist, und die Reihe (2) für  $\xi$  uns mit dem fünften Glied abgebrochen denken, so daß die Koeffizienten  $b$  die Größe  $\xi_m$  nur in der Verbindung  $\xi_m/(\xi_m + 1)^2$  enthalten, so bekommen wir nach Ausführung der Integration und einfacher Reduktion

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} V = i \cdot \left(\frac{i}{J}\right) \cdot R \cdot \frac{u_1 u_2}{\mu} \cdot \xi_m \cdot \sqrt{\xi_m} \left( \frac{c_1}{\xi_m - 1} + \frac{c_2}{(\xi_m - 1)^2} \right. \\ \left. + \frac{c_3}{(\xi_m - 1)^3} + \dots \right), \end{array} \right.$$

1)  $R$  ist hier der schon früher benutzte Widerstand des Kondensators in der Grenze  $i = 0$ .

worin die  $c$ , wieder reine Funktionen der Konstanten des Gases sind. So ist

$$c_1 = \frac{\mu}{m}, \quad c_2 = -\frac{k^2}{m^2} \text{ usw.}$$

Die beiden Gleichungen (4) und (6) stellen uns die Charakteristik in Parameterdarstellung dar.

Wir können hieraus sofort den folgenden Schluß ziehen: Je mehr wir uns dem Sättigungsstrom nähern, desto größer wird  $\xi_m$ . In unmittelbarer Nähe des Sättigungsstromes können wir die Charakteristik daher nach (I) darstellen durch

$$(I) \quad \frac{J_m}{i} = \frac{\xi_m}{\xi_m - 1}, \quad V = i \left( \frac{i}{J} \right) R \frac{u_1 u_2}{\mu} \frac{\xi_m \sqrt{\xi_m}}{\xi_m - 1} \cdot c_1.$$

Setzen wir für  $c_1$  seinen Wert  $\mu/m$  ein und eliminieren wir  $\xi_m$ , so erhalten wir:

$$(I) \quad V = R \cdot i \sqrt{\frac{J_m}{J_m - i}}.$$

Es ist dies genau die Formel, welche Thomson abgeleitet hat. Wie in der Einleitung schon erwähnt, müssen beide Formeln für  $i/J_m = 1$  übereinstimmen, da für Sättigungsstrom die physikalische beschränkende Annahme, unter der die Thomsonsche Formel gilt, strenge erfüllt ist. Diese Annahme ist die, daß im ganzen Feld  $n_1 = n_2$  oder  $E = \text{const.}$  ist. Dies gilt nun einmal für den Strom  $i=0$ , weshalb dort die Thomsonsche Charakteristik mit der tatsächlichen zusammenfällt ( $\lim_{i=0} V/i = R$ ), und dann für den Sättigungsstrom. Wie gibt die Gleichung an

$$(7a) \quad V = R \sqrt{\frac{2}{3(1-k^2)}} \cdot J \sqrt{\frac{i}{J-i}},$$

die also nicht richtig ist. Die Abweichung zwischen (7) und (7a) ist jedoch, wie eine genaue Berechnung nach den früher entwickelten Methoden zeigt, erst in unmittelbarer Nähe von  $i=J$  bemerkbar; für alle praktischen Fälle stellt merkwürdigerweise auch (7a) die Charakteristik sehr gut dar.

Zum Schluß mögen noch einige Angaben über die Form der  $(\sqrt{\xi_m}, i/J)$ , sowie der  $(\xi_{A,K}, i/J)$ -Kurven und über diejenige Kurve gemacht werden, welche die Lage der minimalen Feld-

stärke  $\xi_{\min}$  als Funktion von  $i/J$  gibt. Wir benutzen zunächst die Gleichung (3)

$$\frac{J_m}{i} = \xi_m \left( \frac{1}{\xi_m - 1} + \frac{\alpha_2}{(\xi_m + 1)^2} + \dots \right).$$

In der Nähe des Sättigungsstromes können wir setzen wie in (1)

$$\frac{J}{i} = \frac{\xi_m}{\xi_m - 1}.$$

Daraus folgt unmittelbar, daß  $\frac{d(i/J)}{d\xi_m}$  für wachsende  $\xi_m$  mehr und mehr der Null zustrebt und zwar wie  $1/\xi_m^2$ .  $\frac{d(i/J)}{d\sqrt{\xi_m}}$  wird dann Null wie  $1/\xi_m^{3/2}$ ; die genannte Kurve steigt also dort senkrecht auf. Genau dasselbe gilt für die entsprechenden  $(\xi_{A,K}, i/J)$ -Kurven; denn es ist nach (2)

$$\xi_{A,K} = \xi_m + b_2 \eta_{A,K},$$

also

$$d\xi_{A,K} = d\xi_m \left( 1 - \frac{\mu}{2} \eta_{A,K} \cdot \frac{1}{(\xi_m - 1)^2} \right) = d\xi_m.$$

Um endlich den Punkt  $x_m$  zu finden, wo  $E$  ein Minimum wird, gehen wir genau so vor wie p. 353, nur setzen wir nun für  $\xi$  die Reihe (2) ein. Dies gibt

$$\frac{x_m}{l_0 - x_m} = \int_0^{\eta_A} (2b_2 + 3b_3\eta + \dots) d\eta : \int_0^{\eta_K} (2b_2 - 3b_3\eta + \dots) d\eta.$$

Setzen wir für  $b_2$  und  $b_3$  die Werte ein und integrieren aus, so gibt dies

$$(8) \quad \frac{x_m}{l_0 - x_m} = \frac{\eta_A}{\eta_K} \frac{\xi_m - 1 + \frac{k}{2} \eta_A}{\xi_m - 1 - \frac{k}{2} \eta_K}.$$

Für die Grenze  $\xi_m = \infty$  gibt dies den schon bekannten Wert  $u_2/u_1$ . Wir finden aus (8)

$$(8a) \quad x_m = \frac{(\xi_m - 1)(\eta_A + \eta_K) + \frac{k}{2}(\eta_A^2 - \eta_K^2)}{\eta_A \left( \xi_m - 1 - \frac{k}{2} \eta_A \right)} \quad (l_0 = 1 \text{ gesetzt}).$$



Daraus entnehmen wir

$$(9) \quad \frac{dx_m}{d\xi_m} = - \frac{\eta_K}{\eta_A} \frac{\frac{k}{2}(\eta_A - \eta_K)}{\left(\xi_m - 1 - \frac{k}{2}\eta_A\right)^2}.$$

Ebenso finden wir aus (4)

$$(10) \quad \frac{d\left(\frac{i}{J}\right)}{d\xi_m} = \frac{(\xi_m - 1)(\xi_m(1 + a_2) - 1 + a_2)}{\xi_m^2(\xi_m - 1 + a_2)^2}.$$

Aus (9) und (10) endlich folgt für die Tangentenrichtung der Kurve  $(x_m, i/J)$  (auf Taf. IV) der Ausdruck

$$(10a) \quad \frac{dx_m}{d\left(\frac{i}{J}\right)} = - \frac{\eta_K}{\eta_A} \frac{\frac{k}{2}(\eta_A - \eta_K) \cdot \xi_m^2(\xi_m - 1 + a_2)^2}{\left(\xi_m - 1 - \frac{k}{2}\eta_A\right)^2 (\xi_m - 1)(\xi_m(1 + a_2) - 1 + a_2)}$$

und dies ist für die Grenze  $\xi_m = \infty$ , d. h.  $i/J = 1$

$$\frac{dx_m}{d\left(\frac{i}{J}\right)} = - \frac{\eta_K}{\eta_A} \cdot \frac{\frac{k}{2}(\eta_A - \eta_K)}{1 + a_2}.$$

Setzen wir die Zahlenwerte für trockene Luft ein, so gibt dies den Wert  $-0,065$  (Neigungswinkel  $= 3^\circ 30'$ ). Aus der Formel, die Mie angibt, finde ich hierfür den Wert  $0,15$ , was einem Neigungswinkel von  $8^\circ 30'$  entspricht. Die Kurve von Mie läuft also in den Punkt  $x_m = i/J = 1$  mit geringerer Neigung ein als die von mir gefundene Kurve (vgl. Taf. IV).

### III. Anwendungen der Methode.

#### 1. Kugel- und Zylinderkondensator.<sup>1)</sup>

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich auf einen Kondensator, der von zwei parallelen unendlich ausgedehnten Platten gebildet war. Die Feldstärke  $E$  im Kondensator hing dann

1) In einer Notiz von Heiss (Phys. Ztschr. 1909) finden sich ähnliche Überlegungen angedeutet. Da die genannte Arbeit jedoch erst nach Fertigstellung dieses Abschnittes erschien, das hier Vorgebrachte außerdem weiter durchgeführt ist, glaube ich, die folgenden Betrachtungen hier anführen zu dürfen.

nur von einer, zu den Platten senkrechten Koordinate ab. Es ist nun leicht, die obigen Überlegungen auszudehnen auf zwei andere Formen des Kondensators, bei denen insofern ähnliches gilt wie beim Plattenkondensator, als die Feldstärke Funktion auch nur einer Koordinate ist. Die beiden Kondensatorformen bestehen aus zwei konzentrischen Zylindern bzw. konzentrischen Kugeln, und man sieht sofort, daß  $E$  wegen der allseitigen Symmetrie eine Funktion von  $r$  allein sein wird, wenn  $r$  der Abstand des Aufpunktes von der Zylinderachse bzw. vom Kugelmittelpunkt ist.

#### a) Zylinderkondensator.

Die Gleichungen (1) der Einleitung lauten in allgemeiner Form:

$$(1') \quad \begin{cases} (n_1 - n_2) = \frac{1}{e} \operatorname{div} E, \\ (n_1 u_1 + n_2 u_2) = \frac{i}{e \cdot E}, \\ q - \alpha n_1 n_2 = \operatorname{div}(n_1 u_1 E) = -\operatorname{div}(n_2 u_2 E). \end{cases}$$

Sind  $E, n_1, n_2$  reine Funktionen von  $x = l$ , so gehen sie über in die Gleichungen von Thomson. Führen wir Zylinderkoordinaten  $r, z, \varphi$  ein, und sind nun  $E, n_1, n_2$  Funktionen von  $r$  allein (unabhängig von  $z$  und  $\varphi$ ), so erhalten wir aus ihnen die folgenden Gleichungen:

$$(1'') \quad \begin{cases} (n_1 - n_2) = \frac{1}{e} \left( \frac{1}{r} \frac{d(rE)}{dr} \right), \\ (n_1 u_1 + n_2 u_2) = \frac{i}{e E}, \\ q - \alpha n_1 n_2 = u_1 \frac{1}{r} \frac{d(n_1 r E)}{dr} = -u_2 \frac{1}{r} \frac{d(n_2 r E)}{dr}, \end{cases}$$

wobei  $E$  nun die Kraft in Richtung des Radius  $r$  ist. Setzen wir in diesen Gleichungen  $rE = E$ ,  $r dr = dx$ ,  $ir = i$ , so nehmen sie genau die Form der Thomsonschen Grundgleichungen an, lassen sich also genau so wie diese weiter behandeln. Wir werden wieder setzen:

$$(a) \quad \xi = \frac{q u^2 e^2}{a i^2} E^2, \quad \eta = \frac{i}{u} E \frac{dE}{dx}.$$

1)  $i$  hat nicht mehr die Bedeutung des Gesamtstromes und ist nicht mehr konstant.

und erhalten dann formal genau dieselbe Differentialgleichung zwischen  $\eta$  und  $\xi$  wie für den Plattenkondensator. Auch die Grenzbedingungen werden dieselben sein. Die Gleichung, welche früher  $\xi$  mit  $l$  verknüpfte, d. h. die Gleichung (IIb) wollen wir jedoch noch einmal ableiten. Es folgt aus (a)

$$(b) \quad \frac{1}{4} \frac{1 - k^2}{\mu} \cdot \frac{d\xi}{\eta} = dx \cdot q \cdot e.$$

Bezeichnen wir mit  $J_{\max.}$  den maximalen Strom, welcher durch die Oberfläche 1 des inneren Zylinders fließen kann, so ist:

$$I_{\max.} = q e \cdot v_0,$$

wobei  $v_0$  das Volumen des abgestumpft-keilförmigen Raumes ist, der sich über diesem Oberflächenelement 1 des inneren Zylinders aufbaut. Dann wird also die Gleichung (b)

$$\frac{1}{I_{\max.}} \frac{1 - k^2}{4\mu} \frac{d\xi}{\eta} = \frac{dx}{v_0}.$$

Sie hat also auch genau die Form der entsprechenden Gleichung (Ib) p. 324, nur tritt an Stelle von  $l_0$  die Größe  $v_0$ . Wenn wir uns die (Ex)-Kurven konstruiert denken, so werden sie genau so verlaufen wie die (El)-Kurven im Plattenkondensator.

Da nun  $E = rE$ ,  $x = (r^2 - r_0^2)/2$ , so gibt die (Er)-Kurve, in der richtigen Weise verzerrt, sofort den Verlauf von  $E$  als Funktion von  $r$ .

Wir können hieraus die folgende interessante Folgerung ziehen: Wählen wir den Radius des inneren Zylinders sehr klein, indem wir etwa an seiner Stelle einen dünnen Draht spannen, so wird in der Nähe des Drahtes das Feld ungeheuer stark sein, da  $E = E/r$  ist und  $r$  einen sehr kleinen Wert hat. Es wird sich also schon bei mäßigen Potentialdifferenzen zwischen dem äußeren Zylinder und dem Draht in der Umgebung des letzteren ein Feld erzeugen lassen, welches stark genug ist, um die in ihm wandernden Ionen zur Ionisation durch Stoß zu befähigen. Langevin hat in der Tat eine derartige Anordnung benutzt, um die Ionisation durch Stoß nachzuweisen.<sup>1)</sup>

1) Langevin, Thèse p. 78.

## b) Kugulkondensator.

Das Feld in einem von zwei konzentrischen Kugeln begrenzten Kondensator läßt sich nun ebenso einfach finden. Führen wir in die Gleichung (1') Kugelkoordinaten  $r \varphi \psi$  ein und lassen  $E$  nur von  $r$  allein abhängen, so erhalten wir die Gleichungen:

$$(2'') \quad \begin{cases} (n_1 - n_2) = \frac{1}{e} \frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 E)}{dr}, \\ (u_1 n_1 + u_2 n_2) = \frac{i}{e \cdot E}, \\ q - \alpha n_1 n_2 = u_1 \frac{1}{r^2} \frac{d(n_1 r^2 E)}{dr} = - u_2 \frac{1}{r^2} \frac{d(n_2 r^2 E)}{dr}. \end{cases}$$

Setzen wir nun

$$r^2 E = E, \quad r^2 i = i, \quad r^2 dr = dx,$$

so erhalten wir wieder Gleichungen, die formal mit denen für den Plattenkondensator vollständig übereinstimmen. Die nun folgenden Überlegungen sind genau so wie für den Zylinderkondensator durchzuführen. Es sei hier nur noch bemerkt, daß man für den Sättigungsstrom wieder  $q e v_0$  einführen wird, wo nun  $v_0$  der Rauminhalt eines Kegelstumpfes ist, der auf den beiden Kugeln ruht, und auf die innere sich mit der Fläche 1 stützt.

## 2. Der unendlich große Kondensator.

## a) Allgemeines.

Die Behandlung des Kugulkondensators führt von selbst dazu, den Fall zu betrachten, daß die äußere Kugel immer weiter nach außen rückt und schließlich unendlich groß wird. Wir haben dann einen unendlich großen Kondensator; die Kugel, welche auf ein bestimmtes Potential geladen ist, stellt die eine Elektrode vor. Der von der Umgebung in die Kugel fließende Ionenstrom, entgegengesetzten Vorzeichens wie die Ladung der Kugel, wird diese entladen („Zerstreuung der Ladung“).

Um unsere Gleichungen auf diese Art von Kondensatoren anwenden zu können, müssen wir ausgehen von der allgemeinen,

nun für Platten-, Kugel- und Zylinderkondensatoren geltenden Gleichung:

$$(1) \quad \frac{i}{I_{\max.}} \cdot \frac{1 - k^2}{4 \mu} \cdot \frac{d\xi}{\eta} = \frac{dx}{v_0}.$$

Durch diese war es möglich, eine bestimmte Integralkurve der Differentialgleichung in  $(\xi \eta)$  einem bestimmten Wert von  $i/I_{\max.}$  zuzuordnen. Wir erhielten so speziell für die zu  $\xi_m = 1$  gehörende linke Grenzkurve den Wert  $i = 0$ , für alle anderen Kurven einen endlichen, von Null verschiedenen Wert von  $i$ . Diese Betrachtungen setzten jedoch voraus, daß  $v_0$  und also auch  $I_{\max.}$  einen endlichen Wert haben, eine Voraussetzung, die nun nicht mehr erfüllt ist. Schreiben wir die obige Gleichung (1) in der Form:

$$(2) \quad \frac{1 - k^2}{4 \mu q e} \int_{\xi_K}^{\xi_A} \frac{d\xi}{\eta} = \frac{1}{i} \int_0^{v_0} dx,$$

wobei rechts und links über den ganzen Kondensator integriert ist, so sehen wir, daß für einen unendlich großen Kondensator  $v_0 = \infty$  also  $\int_0^{v_0} dx = \infty$  wird. Wählen wir nun irgend

eine der  $(\xi \eta)$ -Kurven mit  $\xi_m > 1$ , so wird die linke Seite einen endlichen Wert erhalten. Damit die rechte Seite auch endlich ist, muß  $i = \infty$  sein, d. h. alle diese Kurven stellen uns den Fall des unendlich großen Sättigungsstromes dar. Wählen wir dagegen nun die zu  $\xi_m = 1$  gehörige Grenzkurve, so wird das Integral links unendlich. Die Gleichung ist erfüllt für alle endlichen Werte von  $i$ . Für den unendlich ausgedehnten Kondensator stellt also diese Grenzkurve das Feld für alle möglichen Werte von  $i$  dar. Es findet diese Vieldeutigkeit ihre Erklärung darin, daß in dem Ausdruck für  $i$

$$\frac{1 - k^2}{4 \mu \eta e} i = \frac{\int_0^{v_0} dx}{\int_{\xi_K}^{\xi_A} \frac{dx}{\eta}}$$

die rechte Seite die Form  $\infty/\infty$  hat und daß diese unbestimmte Form eben alle möglichen Werte annehmen kann.

Wenn wir eine geladene ebene Platte oder Kugel betrachten, so wird der Gradient der Feldstärke bzw. der mit  $r^2$  multiplizierten Feldstärke in unendlicher Entfernung von deren Oberfläche Null sein, dort wird also der Punkt, welcher dem  $\xi = \xi_m$  entspricht, liegen. Wir lassen also, wenn wir von einem Platten- oder Kugelkondensator mit endlichen Dimensionen ausgehen, diese Kondensatoren in der Weise unendlich groß werden, daß wir den Punkt der minimalen Feldstärke ins Unendliche versetzen. Es wird daher in unseren Formeln, je nachdem die Platte (Kugel) positiv oder negativ geladen ist, nur der positive oder negative Ast der  $(\xi, \eta)$ -Kurve in Betracht kommen. Haben wir ein bestimmtes  $i$  angenommen, so finden wir das zugehörige Feld, ganz analog wie früher, aus den Gleichungen<sup>1)</sup>

$$(4) \quad \begin{cases} \frac{1-k^2}{4\mu} \frac{i}{J_{v_1}} \int_{\xi_A}^{\xi} \frac{d\xi}{\eta_+} = \frac{1}{r_1} \int_0^x dx, \\ \frac{1-k^2}{4\mu} \frac{i}{J_{v_1}} \int_{\xi_K}^{\xi} \frac{d\xi}{\eta_-} = \frac{1}{r_1} \int_0^x dx. \end{cases}$$

Hierbei bezieht sich  $\eta_+$  auf den negativen,  $\eta_-$  auf den positiven Ast. Ferner wird man jetzt nicht die Integrale  $\int_0^x 2x dx/\eta$  tabulieren müssen, sondern die Integrale

$$\int_{\xi_{K,A}}^x \frac{2x dx}{\eta} \quad (x = \sqrt{\xi - \xi_m})^2$$

1) Für das Folgende sei  $r_1$  ein bestimmtes abgegrenztes Stück des Kondensators, das sich über der im Endlichen gelegenen Elektrode aufbaut. Der Sättigungsstrom in diesem ist  $J_{v_1} = q e v_1$ .

2) Es wurde dieselbe Bezeichnung wie früher, z. B. p. 333, beibehalten. Das hier auftretende  $x$  ist natürlich ein ganz anderes wie die in (4) und in den vorhergehenden Gleichungen auftretende Raumkoordinate  $x$ . Doch dürfte eine Verwechslung beider kaum möglich sein.

Für die Größe  $E$  im Unendlichen finden wir aus der Beziehung  $\xi = \frac{q u^3 e^2}{\alpha i^2} E^2$  den endlichen Wert  $E_{\min.}^2 = \frac{\alpha i}{q u^3 e^2}$  (da dort  $\xi = \xi_m = 1$ ). Daraus ergibt sich für die Feldstärke  $E_{\min.}$  für den Fall der Platte

$$(E_p = E) \quad E_{\min.} = \sqrt{\frac{\alpha i^2}{q u^3 e^2}},$$

für den Fall der Kugel

$$(E_k = E \cdot r^2) \quad E_{\min.} = 0.$$

Die Potentialdifferenz zwischen dem unendlich fernen Punkte und der geladenen Oberfläche ist:

$$V = \int_0^{\infty} E ds \quad (ds = \text{Bogenelement der Kraftlinie})$$

und wir werden diesen Ausdruck kurz das „Potential“ der geladenen Oberfläche nennen. Haben wir als Oberfläche eine ebene Platte, so ist, wie wir sehen,  $E$  stets verschieden von Null und also  $V = \infty$ . Dagegen ist für eine Kugel  $E$  im Unendlichen gleich Null und zwar von der Ordnung  $(1/r^2)_{\infty}$ . Deshalb hat das Integral für  $V$  einen endlichen Wert, das Potential ist ein endliches.

#### b) Zerstreuung.

Im folgenden wollen wir uns speziell mit einem kugelförmigen Kondensator beschäftigen. Die äußere Schale ist ins unendliche gerückt, so daß wir es mit einer frei in dem ionisierten Gas schwebenden Kugel zu tun haben. In der Umgebung der Kugel wird nicht das reine elektrostatische Feld herrschen<sup>1)</sup>, sondern ein durch freie Ladungen gestörtes Feld. Zwischen dem Potential der Kugel und dem entladenden Ionenstrom wird ebenso wie beim endlichen Kondensator eine Beziehung, die Charakteristik bestehen. Ich möchte hier noch bemerken, daß die hier zu behandelnden Erscheinungen experimentell untersucht sind von Schering (Diss. Göttingen).

1) Wie dies der Fall ist, wenn das Gas in der Umgebung der Kugel nicht ionisiert ist oder diese im Vakuum hängt.

Die Gleichung, welche uns  $\xi$  als Funktion von  $r$  ergibt, ist die Gleichung (4), die für die Kugel die folgende Form annimmt:

$$(4a) \quad \frac{1 - k^2}{4\mu} \cdot \frac{i}{I} \int_{\xi_{K,A}}^{\xi} \frac{d\xi}{\eta} = \frac{r^3 - r_0^3}{(r_0 + 1)^3 - r_0^3},$$

wobei  $r_0$  der Radius der Kugel in Zentimetern,  $I$  der Sättigungsstrom in einer an der Kugel liegenden Schicht von der Dicke 1 cm ist. Die Integration ist, wie nochmals hervorgehoben werden möge, auszuführen über die Grenzkurve, und zwar für alle Werte von  $i$ . Wir wollen in (4a) noch an Stelle von  $I$  den Sättigungsstrom pro Flächeneinheit der Kugel einführen, wodurch wir bei der Strommessung praktisch unabhängig von der Größe der Kugel werden. Es sei also  $J = I/4\pi r_0^2$  und zur Abkürzung  $i/J = \varepsilon$ . Dann wird (4a) die Form annehmen:

$$(5) \quad \frac{1 - k^2}{4\mu} \frac{1}{4\pi r_0^2} \cdot \varepsilon \int_{\xi_{A,K}}^{\xi} \frac{d\xi}{\eta} = a(r^3 - r_0^3),$$

wobei

$$a = \frac{1}{(r_0 + 1)^3 - r_0^3}$$

eine von dem Radius der Kugel abhängende Konstante ist. Zu bemerken ist dazu vielleicht noch, daß nun  $\varepsilon$  nicht wie früher stets kleiner wie 1 sein muß, sondern alle Werte zwischen 0 und  $\infty$  annehmen kann.

Da wir nach den früher entwickelten Methoden die Grenzkurven tabellarisch kennen, so setzt uns diese Gleichung in den Stand,  $\xi$  für jeden Wert von  $\varepsilon$  als Funktion von  $r$  zu bestimmen. Speziell für  $r = \infty$  erhalten wir unabhängig von der Größe von  $\varepsilon$  den Wert  $\xi = \xi_m = 1$ . Umgekehrt ergibt sich  $\xi$  für  $\varepsilon = 0$  als konstant (unabhängig von  $r$ ) zu  $\xi = \xi_m = 1$ . Zu beachten ist für die Darstellung von  $E$  als Funktion von  $r$  endlich noch die Beziehung (p. 364)

$$(6) \quad \xi = \frac{q \cdot u^3 \varepsilon^2}{\alpha \varepsilon^3} E^2 r^4 = E^2 r^4 \cdot \frac{a^2}{\varepsilon^2} \frac{u^3}{q \alpha} (4\pi r_0^2)^2.$$

Aus der Gleichung (5) müßte man für jeden Wert von  $\varepsilon$  das Feld, d. h.  $\xi$  als Funktion von  $r$  gesondert berechnen. Durch



eine einfache Überlegung können wir jedoch uns dies ersparen und das Feld für jeden Wert von  $\varepsilon$  mittels einer Transformation aus dem bekannten Feld für ein bestimmtes  $\varepsilon$  ableiten. Es sei  $\varepsilon_1$  dieser Wert,  $\lambda \varepsilon_1 = \varepsilon_2$  irgend ein anderer Wert, für den wir das Feld zu kennen wünschen. Derselbe Wert von  $\xi$ , der für  $\varepsilon = \varepsilon_1$  zu  $r = r_1$  gehört, wird dann für  $\varepsilon = \varepsilon_2$  zu einem anderen  $r = r_2$  gehören, und zwar ist  $r_2$  nach Gleichung (5) bestimmt durch:

$$(7) \quad \frac{r_1^3 - r_0^3}{\varepsilon_1} = \frac{r_2^3 - r_0^3}{\varepsilon_2} \quad \text{d. h.} \quad r_2 = [\lambda r_1^3 + r_0^3(1 - \lambda)]^{1/3}.$$

Nach Gleichung (6) ist nun aber die Feldstärke  $E$

$$E = \frac{\sqrt{q \cdot a}}{u} \cdot \frac{\varepsilon}{a} \frac{V\xi}{r^3} \frac{1}{4\pi r_0^3},$$

d. h. es ist der für  $\varepsilon = \varepsilon_1$  und  $\varepsilon = \varepsilon_2$  demselben  $\xi$  entsprechende Wert von  $E$

$$(8) \quad \begin{cases} E = E_1 & (\text{für } \varepsilon = \varepsilon_1), \\ E_2 = \lambda \cdot E_1 \cdot \frac{r_1^2}{[\lambda r_1^3 + r_0^3(1 - \lambda)]^{2/3}} & (\text{für } \varepsilon = \varepsilon_2). \end{cases}$$

Damit ist die gesuchte Transformation gewonnen. Das Potential war definiert durch

$$(9) \quad V = \int_{r_0}^{\infty} E dr.$$

Wir nehmen an, wir hätten nach (5)  $\xi$  als Funktion von  $r$  berechnet. Dann können wir (9) in der Form schreiben:

$$(9a) \quad V = \sqrt{q \cdot a} \cdot \frac{\varepsilon}{u \cdot a \cdot 4\pi r_0^3} \int_{r_0}^{\infty} \frac{V\xi}{r^3} dr.$$

Wenn wir nun in Analogie mit dem endlichen Kondensator den spezifischen Widerstand

$$R = \frac{1}{4e \cdot u \cdot \pi} \cdot \sqrt{\frac{a}{q}}$$

einführen, so erhalten wir  $V$  in der Form

$$(10) \quad V = i \cdot R \int_{r_0}^{\infty} \frac{V\xi}{r^3} dr.$$

Diese Formel sagt nun nicht, um dies hier ausdrücklich zu bemerken, Proportionalität zwischen  $V$  und  $i$  aus, da das Integral ebenfalls eine Funktion von  $i$  bzw. von  $\varepsilon$  ist. Der aus Gleichung (5) gewonnene Zusammenhang zwischen  $\xi$  und  $r$  ist nämlich je nach dem Wert von  $\varepsilon = i/J$  ein verschiedener. Es wird dies vielleicht noch deutlicher durch die folgende Gleichung (11).

Für den Strom  $i = 0$  fanden wir p. 368, daß  $\xi$  konstant gleich  $\xi_m = 1$  ist. Deshalb wird in der Grenze für  $i = 0$  aus (10)

$$(10a) \quad V = iR \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r^2} dr = \frac{iR}{r_0}.$$

Es ist dies eine ganz analoge Beziehung wie die für den Plattenkondensator bekannte, wo man die Charakteristik in der Nähe von  $i = 0$  ebenfalls darstellen kann durch eine Gerade  $V = iR$ . Wir wollen (10a) noch auf eine etwas andere Form bringen, die z. B. Schering in der zitierten Arbeit angibt. Es dehnt sich für sehr schwache Ströme, für die (10a) gelten soll, um die Kugel nahezu das ungestörte elektrostatische Feld aus; deshalb können wir setzen:

$$\text{Potential} = \frac{\text{Ladung}}{\text{Kapazität}} \quad \text{d. h.} \quad V = \frac{1}{r_0} \cdot \text{Ladung}.$$

In Verbindung mit (10a) erhalten wir also

$$i = r_0 \cdot \frac{V}{R} = \frac{\text{Ladung}}{R}.$$

Der Strom ist also proportional der Ladung der Kugel, d. h. die Zerstreuung =  $k \cdot \text{Ladung}$ .  $k$  ist dabei der „Zerstreuungskoeffizient“. Dieser ist also nach unserer Rechnung gleich  $1/R$ . Man nennt dieses Gesetz das Coulombsche Zerstreuungsgesetz, und wir haben also hier gefunden, daß es strenge nur für sehr schwache Ströme gilt. Dabei sei jedoch darauf hingewiesen, daß in der vorliegenden Theorie Diffusionsströme und Adsorptionswirkungen an der Kugeloberfläche nicht berücksichtigt sind.

Wir hatten nun, um wieder auf die Charakteristik zurückzukommen, in Gleichung (9a) eine Formel für die Potentialdifferenz  $V$ , die zum Strome  $\varepsilon = i/J$  gehört, gefunden. Ebenso

wie dies bei der Berechnung des Feldes geschehen ist, brauchen wir nun  $\xi$  als Funktion von  $r$  nur für ein bestimmtes  $\varepsilon$  zu kennen, um daraus für alle Werte von  $\varepsilon$  die zugehörige Potentialdifferenz finden zu können. Wir hatten gefunden (Gleichung (9a))

$$V(\varepsilon = \varepsilon_1) = \frac{\sqrt{q \cdot \alpha}}{u \cdot a \cdot 4 \pi r_0^2} \varepsilon_1 \int_{r_0}^{\infty} \frac{V \xi}{r^2} dr,$$

wobei, wie gesagt,  $\xi$  als Funktion von  $r_1$  gegeben sein möge für diesen speziellen Wert von  $\varepsilon_1$ . Auf Grund der oben gegebenen Transformationsformeln finden wir nun sofort die Potentialdifferenz für den Stromwert  $\varepsilon = \lambda \varepsilon_1$ :

$$(11) \quad V(\varepsilon = \lambda \varepsilon_1) = \frac{\sqrt{q \cdot \alpha}}{u \cdot a \cdot 4 \pi r_0^2} \cdot \lambda \varepsilon_1 \int_{r_0}^{\infty} \frac{V \xi}{[\lambda r^3 + r_0^3 (1 - \lambda)]^{2/3}} dr.$$

Diese Gleichung stellt uns also in voller Allgemeinheit die Charakteristik dar; wir können  $\lambda$  von 0 bis zu beliebig großen Werten variieren lassen, um  $V$  für alle möglichen Stromwerte zu erhalten. Dabei bleibt der Zusammenhang zwischen  $\sqrt{\xi}$  und  $r$  jedoch stets derselbe, und zwar der für  $\varepsilon = \varepsilon_1$  geltende.

Wir wollen nun noch die speziellen Annahmen machen, daß  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $J = 1$  sei. Dann ist  $\lambda$  gleich dem Strom  $i$ , wenn dieser gemessen wird in Bruchteilen von  $J = 1$ . Führen wir ferner wieder  $R$  ein, so nimmt (11) die Gestalt an:

$$(11a) \quad V(i) = i R \int_{r_0}^{\infty} \frac{V \xi}{[i r^3 + r_0^3 (1 - i)]^{2/3}} dr.$$

Diese Form  $V(i)$  zeigt uns nun deutlich, daß das Ohmsche Gesetz nicht gilt. Das Integral ist nicht von  $i$  unabhängig, wie dies der Fall sein müßte, sondern ändert seinen Wert mit dem Strome.

Die Gleichung (11a) stellt in einer für die Rechnung recht bequemen Form die Charakteristik dar. Es sei hier bemerkt, daß man bei einer numerischen Auswertung des Integrals die obere Grenze natürlich durch einen endlichen Wert ansehen wird. Der Fehler, den man hierdurch begeht, ist beliebig klein, wenn man diesen Wert nur hinreichend groß wählt,

da der Wert des Integranden mit wachsendem  $r$  sehr rasch sinkt.

Zu einer vielleicht noch etwas übersichtlicheren Form der Charakteristik können wir gelangen, wenn wir ausgehen von Gleichung (10), p. 369. Wenn wir uns das Feld zusammengesetzt denken aus zwei Teilen, aus dem rein elektrostatischen Feld  $\xi = \text{konst.} = 1$  und aus der durch die freien Ladungen hervorgerufenen Störung, so wird letztere bis zu einem Abstand  $r = r_e(i)$  reichen (vgl. Tafel VI), der um so größer ist, je größer der Stromwert  $i$  ist. Da es sich nun nur um kleine Ströme ( $i < 1$ ) handeln soll, so wird  $r_e(i)$  sicherlich kleiner sein als der Wert von  $r_e$  für den speziellen Wert  $i = 1$ . Ist der zu  $i = 1$  gehörende Wert von  $r$  für die Ausdehnung der Störung  $r_1$ , so wird bei den hier in Betracht kommenden Strömen  $i < 1$  von  $r = r_1$  an um so mehr das rein elektrostatische Feld herrschen. Wir können dann für Gleichung (10) schreiben

$$(12) \quad V(i) = iR \left\{ \int_{r_0}^{r_1} \frac{\sqrt{\xi}}{r^2} dr + \int_{r_1}^{\infty} \frac{1}{r^2} dr \right\} = iR \left\{ \frac{1}{r_0} + \int_{r_0}^{r_1} \frac{\sqrt{\xi} - 1}{r^2} dr \right\}.$$

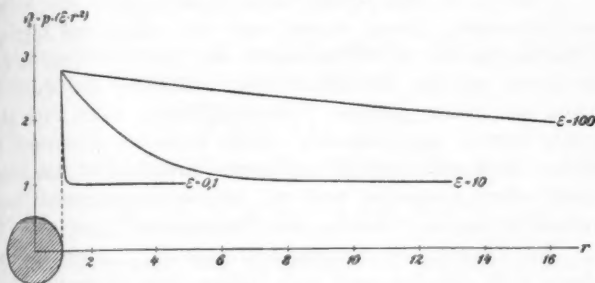
Das erste Glied  $iR/r_0$  ist dasselbe, welches wir schon in Gleichung (10a) für den Grenzfall  $i = 0$  erhielten. Es tritt nun hierzu also noch ein Glied, das natürlich eine Funktion von  $i$  ist, und zwar ist  $i$  implizite in  $\xi$  enthalten, da ja der Zusammenhang zwischen  $\xi$  und  $r$  mit  $i$  sich ändert. Die Grenze  $r_1$  dagegen ist konstant und kann gefunden werden, wenn man  $\xi$  als Funktion von  $r$  für den Wert  $i = 1$  kennt (vgl. Gleichung (5), p. 368). Unter dem Integral können wir ebenfalls dasjenige  $\xi$  (als Funktion von  $r$ ) einführen, welches zu  $i = 1$  gehört (und das mit  $\xi(1)$  bezeichnet werden möge), wenn wir wieder die Transformationsregel (7), p. 369, beachten. Wir erhalten dann die Charakteristik für *schwache* Ströme in der endgültigen Form

$$(12a) \quad V(i) = iR \left\{ \frac{1}{r_0} + \int_{r_0}^{r_1} \frac{\sqrt{\xi(1)} - 1}{[i r^3 + r_0^3(1 - i)]^{1/2}} dr \right\}.$$

Dabei ist nun, ebenso wie in Gleichung (11a) nur die Kenntnis von  $\xi(1)$  als Funktion von  $r$  nötig, die zugleich die obere

Grenze  $r_1$  gibt. Die numerische Ausführung der Integration ist dann mit keinerlei Schwierigkeit mehr verbunden.

Ich habe die Berechnung durchgeführt für eine negativ geladene Kugel vom Radius 1 cm und das Resultat in Taf. VI dargestellt. Die Ordinaten sind proportional mit  $E \cdot r^2$ , haben also für das ungestörte elektrostatische Feld den konstanten Wert 1.



Tafel VI. Das Feld einer geladenen Kugel.

### c) Das Erdfeld.

Die Betrachtung des Feldes über einer unendlich ausgedehnten Platte hat insofern praktische Bedeutung, als man das über der Erdoberfläche bestehende Feld als das Feld über einer solchen Platte ansehen kann. Unter der Annahme gleicher Beweglichkeiten hat Schweidler<sup>1)</sup> die Ionendichte und den Potentialgradienten im Erdfeld dargestellt. Die Resultate von Schweidler ließen sich nach der hier ausgearbeiteten Methode nun verallgemeinern für verschiedene Beweglichkeiten der atmosphärischen Ionen, doch hat, wie ich glaube, eine Durchführung der Rechnung wenig Zweck, da die Voraussetzungen einer räumlich konstanten Ionisation<sup>2)</sup> und des Vorhandenseins von nur zwei Ionenarten<sup>3)</sup> nur sehr annähernd

1) Wiener Sitzungsber. 1908. 117. Abt. IIa.

2) Wie dies z. B. aus den Arbeiten von Ebert über die dem Erdboden ent quellende und hauptsächlich die untersten Luftschichten ionisierende Emanation hervorgeht.

3) Vgl. z. B. P. Langevin, Compt. rend. 1905. 140.

erfüllt sind. Wir würden daher nur Resultate erhalten, welche keine größere Übereinstimmung mit der Wirklichkeit beanspruchen dürften, als die von Schweidler.

### Anhang.

#### Der Sättigungsstrom.

Werden in dem Gase eines Kondensators pro Volum- und Zeiteinheit  $q$  Ionen erzeugt und wird durch eine angelegte Potentialdifferenz ein Strom durch das Gas getrieben, so wird der Strom mit der Potentialdifferenz wachsen; daß dabei der Strom mit immer größerer Potentialdifferenz nicht auch stets größer werden kann, sondern einem endlichen Grenzwert zustreben muß, ist aus der endlichen Ergiebigkeit der Ionenquelle sofort einzusehen und seit langem experimentell durch Aufnahme der  $(i/V)$ -Kurve, der Charakteristik, gefunden.

Die Existenz des Sättigungsstromes  $J_{\max.}$  sowie das elektrische Feld für ihn muß sich, sofern man Ionisation durch Ionenstoß nicht berücksichtigt, natürlich aus den Thomson'schen Grundgleichungen rein analytisch ableiten lassen. Da nun die bisherigen Arbeiten von Thomson selbst, Riecke, Starke und anderen in diesem Punkte wenig präzise gefaßt sind, so möchte ich in folgendem versuchen, eine genaue Darstellung des vorliegenden Problems auf Grund der bisher angewandten Methoden zu geben.

#### a) Existenz des Sättigungsstromes.

In allen bisherigen Arbeiten<sup>1)</sup> wurde auf Grund von teils hypothetischen Annahmen gezeigt, daß das Glied  $\alpha n_1 n_2 = 0$  ist, falls  $i$  den Wert  $qel_0$  hat. Gegen die dabei angewandte Schlußweise ist nun nichts einzuwenden. Ich möchte im folgenden jedoch zeigen, wie man die Existenz des Sättigungsstromes *rein formal* aus den Thomson'schen Grundgleichungen ableiten kann. Wir werden die beiden Sätze beweisen:

1. wenn  $\alpha n_1 n_2 = 0$ , so ist  $i = qel_0$ ;
2. wenn  $i = qel_0$ , so ist  $\alpha n_1 n_2 = 0$ .

1) Vgl. Dissert. p. 98.

Die sehr einfache Ableitung macht nur von den Grenzbedingungen an der Anode bzw. Kathode Gebrauch.

1. Es sei  $\alpha n_1 n_2 = 0$ .

Die Gleichungen von Thomson nehmen dann die Formen an:

$$(1) \quad \frac{dE}{dx} = e(n_1 - n_2),$$

$$(2) \quad i = (n_1 u_1 + n_2 u_2) e E,$$

$$(3) \quad \frac{d}{dx}(n_1 u_1 E) = - \frac{d}{dx}(n_2 u_2 E) = q.$$

Aus den Gleichungen (1) und (3) erhalten wir in bekannter Weise durch Elimination von  $n_1$  und  $n_2$

$$(3a) \quad \frac{d}{dx} \left( E \frac{dE}{dx} \right) = q e \frac{u_1 + u_2}{u_1 u_2},$$

oder wenn wir nun zwischen den Platten integrieren:

$$(4) \quad \left( E \frac{dE}{dx} \right)_A - \left( E \frac{dE}{dx} \right)_K = q e l_0 \frac{u_1 + u_2}{u_1 u_2}.$$

Die Gleichungen (1) und (2) andererseits ergeben zusammen mit den Grenzbedingungen:

$$\left( E \frac{dE}{dx} \right)_A - \left( E \frac{dE}{dx} \right)_K = i \frac{u_1 + u_2}{u_1 u_2},$$

woraus in Verbindung mit (4) sofort folgt:  $i = q e l_0$ .

2. Es sei  $i = q e l_0$ .

Wir gehen aus von den vollständigen Gleichungen (3) und (1), wie sie p. 319 angegeben sind, und erhalten aus ihnen:

$$\frac{u_1 u_2}{u_1 + u_2} \frac{d}{dx} \left( E \frac{dE}{dx} \right) = q e - e \alpha n_1 n_2,$$

oder durch Integration zwischen den Platten:

$$\frac{u_1 u_2}{u_1 + u_2} \left\{ \left( E \frac{dE}{dx} \right)_A - \left( E \frac{dE}{dx} \right)_K \right\} = q e l_0 - e \int_0^{l_0} \alpha n_1 n_2 dx.$$

Durch die Grenzbedingungen wird die linke Seite (da  $i = q e l_0$ )

$$\frac{u_1 u_2}{u_1 + u_2} \left( \frac{1}{u_1} + \frac{1}{u_2} \right) \cdot i = q e l_0,$$

also

$$q e l_0 = q e l_0 - e \int_0^{l_0} \alpha n_1 n_2 dx.$$

Da  $n_1$  und  $n_2$  nie negativ sind, so folgt  $\alpha n_1 n_2 = 0$ .

## b) Das Feld bei Sättigungsstrom.

Es wurde soeben gezeigt, daß für den Sättigungsstrom  $\alpha n_1 n_2 = 0$ , daß also die folgende Differentialgleichung für das Feld aus den Thomsonschen Grundgleichungen erhalten wird (vgl. (3a))

$$\frac{v}{e} \frac{d}{dx} \left( E \frac{dE}{dx} \right) = q.$$

Von dieser Gleichung gehen Thomson, Riecke und Starke aus und erhalten für den Verlauf von  $E$  im Kondensator eine Hyperbel. Riecke gibt direkt eine graphische Darstellung dieser Hyperbel, Starke gibt sie in der Form:

$$E^2 = \frac{C}{2} x^2 + C' x + C''.$$

Ebenso gründet sich die von Thomson gegebene Methode der Bestimmung von  $u_1/u_2$  durch Aufsuchen des Scheitelpunktes der Hyperbel auf die reale Existenz dieser Kurve. Ich konnte die Ausführungen der genannten Autoren nicht anders verstehen, als daß die Feldkraft  $E$  für den Fall des Sättigungsstromes wirklich wie die Ordinaten einer solchen Hyperbel variieren sollte. Insbesondere sprechen z. B. Starke und Riecke direkt von einer positiven oder negativen freien Ladung an einer bestimmten Stelle des Kondensators.

Diese Resultate stehen nun in Widerspruch mit denen der folgenden Betrachtung. Wenn  $\alpha n_1 n_2 = 0$  und wenn wir weiter annehmen,  $\alpha$  sei eine wirkliche Konstante, also unabhängig von der Stärke des Feldes<sup>1)</sup>, so muß notwendig  $n_1 = 0$ ,  $n_2 = 0$  sein. Daß etwa  $n_1$  oder  $n_2$  für sich gleich Null ist, ist aus physikalischen Gründen abzuweisen, da die Ionenquelle gleichviel positive und negative Ionen liefert, und deren Beweglichkeiten nicht wesentlich voneinander verschieden sind. Ist aber  $n_1 = n_2 = 0$ , so folgt aus  $dE/dx = e(n_1 - n_2)$  sofort, daß  $E = \text{const.}$

Diesen Widerspruch zu beheben, möchte ich nun versuchen. Es wird dies dadurch gelingen, daß wir nicht von der Gleichung

$$\frac{v}{e} \frac{d}{dx} \left( E \frac{dE}{dx} \right) = q$$

1) Vgl. P. Langevin, Thèse p. 106; T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 17. p. 547. 1905.



als einer ohne weiteres gegebenen Beziehung ausgehen, sondern diese Gleichung auffassen als eine unter gewissen Umständen eintretende Entartung der allgemeinen Gleichung:

$$\frac{v}{e} \frac{d}{dx} \left( E \frac{dE}{dx} \right) = q - \frac{\alpha}{e^2 u^2 E^2} \left( i + u_2 E \frac{dE}{dx} \right) \left( i - u_1 E \frac{dE}{dx} \right);$$

denn es ist klar, daß diese letztere als speziellen Fall auch das Feld für  $i = q e l_0$  beschreiben muß. Wir wollen zunächst untersuchen, wann das Wiedervereinigungsglied, das wir in der Form schreiben:

$$(a) \quad \frac{\alpha}{e^2 u^2 E^2} \left\{ i^2 + i(u_2 - u_1) E \frac{dE}{dx} - u_1 u_2 \left( E \frac{dE}{dx} \right)^2 \right\}$$

im ganzen Kondensator verschwindet. Dies wird, da  $dE/dx$  nie unendlich groß wird, einmal eintreten können für  $E = \infty$  im ganzen Felde. Dann aber muß  $dE/dx = 0$  sein, wie aus der folgenden Form dieses Gliedes folgt:

$$(b) \quad \frac{\alpha}{e^2 u^2} \left\{ \frac{i^2}{E^2} + i(u_2 - u_1) \frac{dE}{E} - u_1 u_2 \left( \frac{dE}{dx} \right)^2 \right\}.$$

Dann könnte bei endlichem  $E$  der Ausdruck (a) ferner verschwinden, wenn die Klammer für sich gleich Null wäre. Es müßte dann sein (im ganzen Felde)

$$E \frac{dE}{dx} = \frac{i}{u_1} \quad \text{oder} \quad - \frac{i}{u_2}.$$

Dies aber ist unvereinbar mit der aus den Thomsonschen Gleichungen nun folgenden Beziehung:

$$\frac{d}{dx} \left( E \frac{dE}{dx} \right) = \frac{e q}{v}.$$

Das Wiedervereinigungsglied verschwindet also nur, d. h. es tritt nur dann Sättigungsstrom ein, wenn  $E = \infty$ ,  $dE/dx = 0$  (dabei ist jedoch  $E(dE/dx)$  endlich).

Dieses Resultat, das natürlich keineswegs neu ist, hätten wir auch durch die bloße physikalische Anschauung gewinnen können.  $n_1$  und  $n_2$  sind bei einer Ionenquelle von endlicher Ergiebigkeit Null, wenn die Geschwindigkeiten der Ionen unendlich groß sind, d. h. wenn die treibende Kraft  $E$  unendlich ist. — Wir betrachten nun für das Folgende die  $(\xi \eta)$ -Kurven, in denen

$$\xi = k_1 E^2, \quad \eta = k_2 E \frac{dE}{dx},$$

wobei  $\xi$  und  $\eta$  nach früherem durch die Gleichung verknüpft sind:

$$\mu \eta \frac{d\eta}{d\xi} - 1 + \frac{1}{\xi} \left( 1 + k\eta - \frac{1}{4}(1 - k^2)\eta^2 \right) = 0.$$

Für den Sättigungsstrom hatten wir gefunden, daß

$$\frac{\mu}{2} \eta^2 = \xi - \xi_m$$

oder, in  $E$  und  $x$  geschrieben,

$$\mu k_2^2 \left( E \frac{dE}{dx} \right)^2 = k_1 (E^2 - E_{\min.}^2),$$

wobei  $E_{\min.}$  der dem  $\xi_m$  entsprechende *unendlich* große Wert von  $E$  ist, für welchen  $dE/dx = 0$  ist. Wir wollen dafür abgekürzt schreiben

$$\frac{dE^2}{dx} = p \sqrt{E^2 - E_{\min.}^2},$$

oder integriert:

$$c + px = 2 \sqrt{E^2 - E_{\min.}^2}.$$

wobei  $c$  eine endliche Integrationskonstante ist ( $c = -px_{\min.}$ ). Schreiben wir dafür endlich:

$$(a) \quad 4E^2 = 4E_{\min.}^2 + (c + px)^2,$$

so haben wir für  $E$  eine Hyperbel in derselben Form gefunden, wie dies Starke angibt. Da  $E_{\min.}$  unendlich groß ist, so kann man rechts das zweite Glied vernachlässigen gegen das erste und erhält  $E = \text{const.} = E_{\min.}$ . Dabei ist nun zu beachten, daß wir es in der  $(Ex)$ -Kurve nicht etwa mit einer wirklichen Hyperbel zu tun haben, wie dies aus den oben genannten Arbeiten geschlossen werden könnte, daß wir also hier nicht nur gewissermaßen die endliche Einsenkung der  $(Ex)$ -Kurve vernachlässigt haben gegenüber ihrer unendlich großen Erhebung über die  $x$ -Achse, sondern daß die Hyperbel wirklich in eine Gerade ausgeartet ist. Dies sieht man sofort ein, wenn man (a) in der Form schreibt

$$E = E_{\min.} \left( 1 + \left( \frac{c + px}{2 E_{\min.}} \right)^2 \right)^{1/2}$$

und nun entwickelt

$$E = E_{\min.} \left( 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{c + px}{2 E_{\min.}} \right)^2 + \dots \right). \quad (E_{\min.} = \infty)$$

Was wir also soeben gezeigt haben, ist folgendes: Für Sättigungsstrom ist die Kurve tatsächlich eine Hyperbel, welche jedoch ausgeartet ist in eine Gerade, so daß überall  $dE/dx = 0$ . Dadurch werden die Betrachtungen obiger Autoren über die Verteilung der freien Ladungen im Felde usw. illusorisch; auch die von Thomson angegebene Beziehung für  $u_1/u_2$  hat bloß den Sinn eines mathematischen Grenzwertes, dem  $(u_1/u_2)$  zustrebt.

Von diesem theoretischen Sättigungsstrom müssen wir nun selbstverständlich den „experimentellen“ Sättigungsstrom unterscheiden. Wir werden in der Praxis sagen, daß in einem Kondensator Sättigungsstrom fließt, wenn der Strom bei einer Steigerung der Potentialdifferenz (etwa um weitere 100 Volt) nicht mehr in bemerkbarem Maße zunimmt. Daß dieser Zustand um so später eintreten wird, je träger die Ionen in dem untersuchten Gase sind, ist ohne weiteres klar und wurde auch experimentell von Harms, Bloch u. a. z. B. an Phosphorionen bestätigt. Es sei mir zum Schlusse gestattet darauf hinzuweisen, daß diese Erscheinungen leicht mit Hilfe der in Abschnitt II, 3 abgeleiteten Beziehungen für sehr starke Ströme theoretisch erhalten werden können. Doch würde dies hier zu weit führen und soll daher, zusammen mit einigen sich daraus ergebenden nicht uninteressanten Folgerungen in einer späteren Arbeit behandelt werden.

### Zusammenfassung.

1. Das mathematische Problem wird zurückgeführt auf die Lösung einer Differentialgleichung erster Ordnung, deren qualitative Diskussion (allgemeine Form der Integralkurven, singuläre Punkte) bereits einen Überblick über die in Betracht kommenden mathematischen und physikalischen Fragen gewährt.

2. Eine quantitative, und zwar beliebig genaue Berechnung des Feldes und der Charakteristik wird durch numerische Quadraturen oder geeignete Reihenentwicklungen durchgeführt.

3. Für sehr schwache und sehr starke Ströme lassen sich allgemeine Näherungsformeln angeben. Insbesondere ergibt sich für die Charakteristik für starke Ströme durch Benutzung

brauchbarer Reihenentwickelungen eine Form, die für den Sättigungsstrom selbst (im Gegensatz zu der von Mie gegebenen) in die Thomsonsche übergeht. Für schwächere Ströme wird durch eine einfache Quadratur, ausgeführt an der Grenzkurve ( $i = 0$ ), eine Form für die Charakteristik erhalten, die mit der von Mie gegebenen übereinstimmt.

4. Im allgemeinen können die von Mie gegebenen numerischen Resultate, abgesehen von kleinen Abweichungen, bestätigt werden.

5. Die Methoden werden erweitert auf den Zylinder- und Kugelkondensator, insbesondere auch auf unendlich große Kondensatoren; es ist damit eine Lösung des Problems der Zerstreuung der Ladung einer frei im Raum hängenden Kugel gegeben, und zwar lediglich auf Grund der Kenntnis der Grenzkurve. Das Coulombsche Zerstreuungsgesetz erweist sich als erste Näherung der für diesen Fall abgeleiteten Charakteristik.

6. Es wird eine kritische Besprechung der bisherigen Arbeiten über den Sättigungsstrom gegeben und gezeigt, daß sich die Feldstärke mit wachsendem Strom mehr und mehr einem konstanten unendlich großen Wert nähert, daß also die von anderen Autoren gegebene Feldhyperbel bei richtiger Bestimmung der Integrationskonstanten in eine Gerade ausartet. Dabei ist natürlich angenommen, daß keine Stoßionisation eintritt, so daß diese Frage lediglich theoretisches Interesse beanspruchen kann.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Sommerfeld auch hier meinen besten Dank dafür auszusprechen, daß er mich während der Ausführung dieser Arbeit stets in freundlichster Weise durch seinen Rat anregte und unterstützte.

München, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 28. Juni 1910.)

**7. Hydratisierung und Molekularwärme der Ionen in sehr verdünnten wässerigen Lösungen;**  
*von Gustav Mie.*

1. Es darf wohl als feststehend angesehen werden, daß die Ionen in wässerigen Elektrolyten eine, vielleicht ziemlich große, Wasserhülle besitzen, die ihre Eigenschaften wesentlich mitbestimmt. Wenn man nun die naheliegende Annahme macht, daß die Ionenkerne, die durch die explosionsartige Zertrümmerung eines Salzmoleküls entstanden sind, sich erst in einer bestimmten, wenn auch wohl äußerst kurzen Zeit mit mehr und mehr Wassermolekülen beladen, bis schließlich ihre Hydratisierung vollendet ist, so läßt sich der Schluß nicht vermeiden, daß die Ionen in konzentrierteren Lösungen etwas anderes sind, als in den ganz verdünnten Lösungen. Denn bei großem Ionenreichtum erfolgen die Wiedervereinigungen außerordentlich häufig und die Lebensdauer eines freien Ions reicht nicht dazu aus, daß es sich vollständig hydratisiert; je konzentrierter die Lösung ist, desto mangelhafter müssen daher ihre Ionen hydratisiert sein.

In den höchst verdünnten Lösungen, wo die Beladung der Ionen mit den Molekülen des Lösungsmittels vollendet ist, kann man wahrscheinlich stets den Wiedervereinigungskoeffizienten aus experimentellen Daten nach der Langevinschen Formel berechnen.<sup>1)</sup> Bezeichnen wir den Wiedervereinigungskoeffizienten mit  $\alpha$ , die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, gerechnet in Coulomb/Volt, mit  $K$ , ferner die Äquivalentleitfähigkeit, gerechnet in reziproken Ohm, mit  $A_0$ , so lautet die Langevinsche Formel:

$$(1) \quad \alpha = \frac{A_0}{K}.$$

1) Vgl. G. Mie, Ann. d. Phys. 26. p. 599. 1908; ferner: J. Schröder, Das Verhalten des Äthyläthers beim Durchgang elektrischer Ströme. Greifswalder Dissertation 1910, p. 43 und 47.

Hier ist  $K = 0,884 \cdot 10^{-13} \cdot k$ , wenn man mit  $k$  die Dielektrizitätskonstante relativ zum Vakuum bezeichnet, für welches  $k = 1$  gesetzt wird. Formel (1) liefert  $\alpha$  in dem in der Elektrochemie gebräuchlichen Maßsystem, wo als Einheit der Ionenmenge das elektrochemische Äquivalent gewählt wird. Nimmt man aber dasjenige Ionenquantum als Einheit, welches die elektrische Ladung Eins mit sich führt, so bekommt man als Wiedervereinigungskoeffizienten eine Größe  $\alpha_1$ , die zu dem nach (1) berechneten  $\alpha$  in der Beziehung steht:

$$(2) \quad \alpha = \alpha_1 \cdot F,$$

wo  $F$  die Äquivalentladung ist.

Durch die außerordentlich sorgfältigen Messungen, die kürzlich G. Jaffé<sup>1)</sup> an Hexan ausgeführt hat, sind wir in die Lage versetzt, die Langevinsche Formel für die Ionen eines flüssigen Leiters nachprüfen zu können. Hr. Jaffé hat das Hexan durch Radiumstrahlen ionisiert und, indem er verschieden intensive Strahlungen anwandte, seine Messungen für sehr verschiedene Grade der Ionisierung ausgeführt. Er kommt zu dem Schluß, daß das Grundgesetz der Wiedervereinigung:

$$\frac{dv}{dt} = -\alpha \cdot v^2$$

für das Hexan nicht gültig sei. Indessen scheint es mir, daß man eine derartig weitgehende Folgerung, die schließlich nichts Geringeres bedeuten würde, als die Leugnung des Massenwirkungsgesetzes, nicht aus den vorliegenden Messungen ziehen darf. Hr. Jaffé hat zur Bestimmung von  $\alpha$  zwei Methoden angewendet, eine direkte und eine indirekte. Die indirekte Methode besteht darin, daß er bei derselben Intensität der Radiumstrahlung sowohl den Sättigungsstrom  $S$ , als auch das Leitvermögen  $\lambda_0$  bei unendlich kleinen Stromstärken bestimmt. Wenn man das vom Strom erfüllte Volumen mit  $V$ , die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in cm/sec, die von Hrn. Jaffé ebenfalls gemessen worden sind, mit  $u_K$  und  $u_A$ , ferner die Äquivalentladung mit  $F$  bezeichnet, so ist:

$$(3) \quad \alpha = \frac{S}{V} \cdot \frac{(u_K + u_A)^2 \cdot F^2}{\lambda_0^2}$$

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 32. p. 148. 1910.

oder bei Anwendung des anderen Maßsystems:

$$(3a) \quad \alpha_1 = \frac{S}{V} \cdot \frac{(u_K + u_A)^2 \cdot F}{\lambda_0^2}.$$

Hr. Jaffé findet nun bei sehr niedrigen Ionisierungsgraden den Wert  $\alpha$  größer, als bei stärkerer Ionisierung. Man erkennt aber aus dem l. c. p. 175 gebrachten Beispiel, daß Hr. Jaffé bei den schwachen Ionisierungen den Anfangswert des Leitvermögens  $\lambda_0$  aus Messungen verhältnismäßig starker Ströme berechnet hat, in dem genannten Fall aus der Messung von ca.  $\frac{1}{4}$  Sättigungsstrom. Die so berechneten Werte des Leitvermögens sind aber, wie man aus einer von mir kürzlich angestellten Rechnung<sup>1)</sup> sehen kann, bedeutend kleiner als  $\lambda_0$ , infolgedessen gibt die Rechnung dann für  $\alpha$  einen zu großen Wert. Wahrscheinlich sind überhaupt alle Zahlen, die Hr. Jaffé durch Messung an einem Zylinderkondensator gefunden hat, aus demselben Grunde zu hoch geworden, weil der innere Zylinder eine sehr kleine Oberfläche hatte und demnach die Bedingung der „unendlich kleinen“ Stromdichte niemals erfüllt sein konnte. Es bleiben also die Werte, die am Plattenkondensator bei genügend starker Ionisierung gefunden worden sind, ihr Durchschnittswert ist  $\alpha_1 = 2,3$ . Man darf wohl auch dieser Zahl nicht allzu große Genauigkeit beimessen, weil die Sättigungsstromstärke nach den Angaben Hrn. Jaffés nicht ganz scharf zu bestimmen war. An den durch das direkte Verfahren gefundenen Zahlen bemerkt man, wie Hr. Jaffé hervorhebt, einen gewissen Gang, der wahrscheinlich auf Diffusion der Ionen an die Kondensatorplatten zurückzuführen ist. Es ist daher zu erwarten, daß die an dem Kondensator mit dem größten Plattenabstand gewonnenen Zahlen die besten sind. Sie ergeben, wenn man die Werte wegläßt, welche durch den Einfluß der Diffusion infolge langen Wartens auch in diesem Fall etwas gefälscht zu sein scheinen, als Durchschnitt  $\alpha_1 = 2,2$ . Die Diffusion bewirkt stets, daß  $\alpha$  zu groß erscheint; es ist daher vielleicht nicht ganz ausgeschlossen, daß selbst der Wert  $\alpha_1 = 2,2$  noch etwas zu hoch gegriffen ist. Hr. Jaffé hat als Einheit der elektrischen Ladung die sogenannte

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 26. p. 611. 1908.

elektrostatische Einheit gewählt, es ist demnach die Äquivalentladung zu setzen:

$$F = 96540 \cdot 3 \cdot 10^9 = 2,9 \cdot 10^{14}.$$

Es ist also der gefundene Wiedervereinigungskoeffizient im elektrochemischen Maßsystem  $\alpha = 6,4 \cdot 10^{14}$ .

Um hiermit den theoretischen Wert zu vergleichen, beachten wir, daß die Dielektrizität des Hexans  $k = 1,87$  ist, also  $K = 1,65 \cdot 10^{-13}$ . Ferner berechnet sich das Äquivalentleitvermögen  $A_0 = (u_K + u_A) \cdot 96540$ , wo  $u_K$  und  $u_A$  die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in cm/sec sind. Hr. Jaffé hat gemessen:  $u_K = 6,03 \cdot 10^{-4}$ ,  $u_A = 4,17 \cdot 10^{-4}$ . Setzt man diese Werte ein, so ergibt sich:  $A_0 = 98,5$  in reziproken Ohm. Danach berechnet sich  $\alpha = 6,0 \cdot 10^{14}$ . Wenn man berücksichtigt, daß die außerordentlich schwierigen Messungen naturgemäß mit ziemlich großen Fehlern behaftet sein müssen, so ist die Übereinstimmung zwischen dem berechneten Wert von  $\alpha = 6,0 \cdot 10^{14}$  und dem gemessenen Wert  $6,4 \cdot 10^{14}$  als vorzüglich zu bezeichnen, und wir können sagen, daß die Messungen Hrn. Jaffés eine gute Bestätigung der Langevinschen Theorie der Ionenwiedervereinigung bedeuten.

2. Wir dürfen daher wohl wagen, die Theorie auch auf die wässrigen Elektrolyte anzuwenden. Ich wähle zwei bestimmte Fälle als Beispiele, einen sehr stark und einen sehr schwach dissoziierten Elektrolyten. Als erstes Beispiel soll eine sehr verdünnte KCl-Lösung dienen. Bei  $18^\circ\text{C}$ . ist da:

$$A_0 = 129,4; \quad K = 0,884 \cdot 10^{-13} \cdot 81 = 71,6 \cdot 10^{-13},$$

und daraus berechnet sich:

$$\alpha = 0,181 \cdot 10^{14}.$$

Aus  $\alpha$  läßt sich nun die Lebensdauer eines freien Ions berechnen. Es sei der Gehalt der Lösung an ungespaltenen Molekülen  $n$  Grammäquivalent im Kubikzentimeter, ebenso an Ionen  $v$ , also die ganze Konzentration des gelösten Salzes  $\eta = n + v$ . Die durchschnittliche Zeitdauer der Existenz eines Ions im freien Zustande sei  $\tau_J$ . Das fortwährende Verschwinden und Neuentstehen von Ionen bringt es mit sich, daß durchschnittlich im Verlaufe eines Zeitintervalls  $\tau_J$  gerade alle im Anfang vorhandenen Ionen durch Wiedervereinigung verloren



gehen und durch neue ersetzt werden. Die Zahl der während  $\tau_J$  ausscheidenden Ionen ist also gerade gleich der Zahl  $\nu$  der stets vorhandenen Ionen. Nun scheiden in der Sekunde aber  $\alpha \nu^2$  Ionen aus, es ist demnach  $\nu = \tau_J \cdot \alpha \nu^2$

$$(4) \quad \tau_J = \frac{1}{\alpha \cdot \nu}.$$

Ebenso berechnet sich auch die durchschnittliche Dauer  $\tau_M$ , während welcher ein Molekül undissoziiert bleibt. Es muß die Zahl der vorhandenen undissoziierten Moleküle  $n$  gleich der in der Zeit  $\tau_M$  sich zersplattend sein, also:

$$(5) \quad \tau_M = \frac{n}{\alpha \cdot \nu^2}.$$

Nennen wir den Zerfallskoeffizienten der Moleküle  $q$ , so daß also  $q \cdot n$  Moleküle pro Sekunde dissoziiert werden, dann ist die Bedingung dafür, daß die Verhältnisse in der Lösung stationär sind:

$$(6) \quad q \cdot n = \alpha \cdot \nu^2$$

und danach berechnet sich die Zeit  $\tau_M$  sehr einfach:

$$(7) \quad \tau_M = \frac{1}{q}.$$

Diese Zeit hängt also nicht von der Konzentration der Lösung ab, vorausgesetzt, daß die Natur der Moleküle sich nicht mit der Konzentration ändert.

In sehr verdünnten KCl-Lösungen ist das Salz fast vollkommen dissoziiert, so daß ungefähr  $\nu = \eta$  gilt. Es ist also  $\tau_J$  ungefähr umgekehrt proportional mit  $\eta$ . Und zwar bekommen wir für:

$$\eta = 0,0001 \cdot 10^{-8} \quad 0,001 \cdot 10^{-8},$$

$$\tau_J = 55,4 \cdot 10^{-8} \text{ sec.} \quad 5,54 \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

Also auch in den allerverdünntesten Lösungen existieren die Ionen frei während einer zusammenhängenden Zeit nur einen kleinen Bruchteil einer Millionstel Sekunde. Allerdings ist die Zeit, während welcher sie zwischendurch im Molekül gebunden sind noch viel kürzer, da  $\tau_M : \tau_J = n : \nu$ , und  $n : \nu$  ein sehr kleiner Bruch ist. Für sehr verdünnte KCl-Lösungen ist ungefähr:  $\tau_M = 0,14 \cdot 10^{-8}$ .

Als Beispiel eines wenig dissoziierten Elektrolyten sei die Essigsäure angeführt. Ihr molekulares Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung kann man zu  $A_0 = 350$  rechnen. Es ergibt sich daraus  $\alpha = 0,49 \cdot 10^{14}$ . Aus dem beobachteten Leitvermögen ergeben sich folgende Grade der Dissoziation:

$$\eta = 0,0001 \cdot 10^{-3}, \quad 0,001 \cdot 10^{-3},$$

$$\frac{A}{A_0} = \frac{\nu}{\eta} = 0,305, \quad 0,117.$$

Man findet daher für

$$\eta = 0,0001 \cdot 10^{-3}, \quad 0,001 \cdot 10^{-3},$$

$$\tau_J = 69,2 \cdot 10^{-8} \text{ sec}, \quad 17,5 \cdot 10^{-8} \text{ sec}.$$

Die Ionen sind also etwas längere Zeit frei, wie in gleichkonzentrierten KCl-Lösungen. Viel auffälliger ist aber der Unterschied in der Dauer der undissoziierten Moleküle, hierfür ergibt sich bei Essigsäure ungefähr  $\tau_M = 150,10^{-8}$ , also etwa das Tausendfache des bei KCl gefundenen Wertes.

3. Es ist im höchsten Grade wahrscheinlich, daß der Vorgang der Hydratisierung der Ionen einen Einfluß auf den Wiedervereinigungskoeffizienten hat. Etwas Derartiges ist bei den ionisierten Gasen bekannt. In sehr dichten Gasen, wo die Beladung der Ionen mit Luftmolekülen, das Analogon der Hydratisierung, sehr schnell erfolgt, gilt die Langevinsche Formel (1). In verdünnten Gasen dagegen, wo die Beladung der Ionen längere Zeit in Anspruch nimmt, wird zugleich  $\alpha$  wesentlich verkleinert. In Luft bei Atmosphärendruck ist der gemessene Wert von  $\alpha$  nur 28 Proz. des nach Formel (1) berechneten. Ähnlich scheint es auch in den flüssigen Elektrolyten zu sein. Bei sehr kurzer Lebensdauer der freien Ionen scheint der Wiedervereinigungskoeffizient herunterzugehen, gleich als ob die Ionen, während sie sich mit Wassermolekülen beladen, weniger Neigung haben, sich wieder zu vereinigen.

Eine derartige Annahme könnte die Tatsache erklären, daß der Dissoziationskoeffizient eines wässrigen Elektrolyten mit wachsender Konzentration zunimmt. Der Dissoziationskoeffizient hängt mit dem Zerfallskoeffizienten  $q$  der Moleküle

und dem Wiedervereinigungskoeffizienten  $\alpha$  der Ionen durch die Beziehung zusammen:

$$(8) \quad c = \frac{q}{\alpha}.$$

In den folgenden beiden Tabellen sind die Werte der Ionenkonzentration  $\nu$  und des Dissoziationskoeffizienten  $c$  für Essigsäure und für Chlorkalium in ihrer Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration  $\eta$  dargestellt, und zwar in dem Gebiet  $\eta = 0,0001 \cdot 10^{-3}$  bis  $0,1 \cdot 10^{-3}$ . Beide Größen sind aus dem gemessenen molekularen Leitvermögen  $A$  und dem Grenzwert  $A_0$  für unendliche Verdünnungen berechnet worden:

$$(9) \quad \nu = \eta \cdot \frac{A}{A_0}.$$

$$(10) \quad c = \frac{\nu^2}{\eta - \nu} = \frac{\eta \cdot A^2}{A_0 \cdot (A_0 - A)}.$$

Für Essigsäure ist angenommen:  $A_0 = 350$ , für Chlorkalium:  $A_0 = 129,4$ . Die Werte, die F. Kohlrausch für das Leitvermögen von Chlorkalium in seinen letzten Publikationen angegeben hat (Lehrbuch der praktischen Physik, Auflage von 1910), geben dann für  $c$  in seiner Abhängigkeit von  $\eta$  eine glatte Kurve.

Tabelle I.

Dissoziation der Essigsäure bei verschiedenen Konzentrationen.

$\eta \cdot 10^3$	0,1	0,2	0,5	1	2
$\nu \cdot 10^3$	0,0305	0,0458	0,0785	0,116	0,174
$c \cdot 10^3$	0,00135	0,00137	0,00145	0,00154	0,00164

$\eta \cdot 10^3$	5	10	20	50	100
$\nu \cdot 10^3$	0,286	0,408	0,582	0,925	1,315
$c \cdot 10^3$	0,00173	0,00174	0,00175	0,00175	0,00175

Tabelle II.

Dissoziation von Chlorkalium bei verschiedenen Konzentrationen.

$\eta \cdot 10^3$	0,1	0,2	0,5	1	2
$\nu \cdot 10^3$	0,0998	0,1991	0,495	0,985	1,955
$c \cdot 10^3$	4,10	4,31	4,98	6,01	7,98

$\eta \cdot 10^3$	5	10	20	50	100
$\nu \cdot 10^3$	4,81	9,47	18,54	44,7	86,5
$c \cdot 10^3$	11,96	16,58	23,7	38,1	55,8

Durch Extrapolation ergibt sich als Grenzwert von  $c$  bei unendlicher Verdünnung für Chlorkalium  $c_0 = 3,8$ .

Man erkennt aus diesen beiden Tabellen sofort den enormen Unterschied im Verhalten eines schwachen und eines starken Elektrolyten. Während bei Essigsäure  $c$  nur auf etwa  $\frac{1}{3}$  des Anfangswertes anwächst, steigt er bei Chlorkalium auf das 14fache.

Es liegt nahe, die Zunahme von  $c$  mit wachsender Konzentration nicht allein auf eine Verringerung der Wiedervereinigung  $\alpha$  zu schieben, sondern außerdem auch eine Beschleunigung der Dissoziation, also ein Größerwerden von  $q$  anzunehmen. Die Dissoziation eines Moleküls besteht vermutlich in einem explosionsartigen Vorgang, durch den zunächst Ionen ohne Wasserhülle entstehen. Vereinigen sich nun zwei Ionen nach kurzer Zeit wieder, ehe sie noch eine fertige Wasserhülle haben, so ist auch das aus ihnen resultierende Molekül wenig mit Wassermolekülen beschwert, und es mag daher eine größere Explosionsfähigkeit haben als ein dickeres Molekül, das aus hydratisierten Ionen entstanden ist.

Wieweit die Änderung von  $c$  durch ein Anwachsen von  $q$ , wieweit sie durch eine Abnahme von  $\alpha$  bedingt ist, wird sich wohl einzeln schwerlich entscheiden lassen. Dagegen kann man berechnen, wie stark sich zugleich mit  $c$  die freie Energie ändert, die bei der Entwicklung der Ionen aus den undissoziierten Molekülen zum Vorschein kommt.

4. Man kann die gesamte freie Energie einer Salzlösung aus zwei Summanden zusammensetzen, erstens aus der Arbeit, die ihr bei einer isothermen Änderung des osmotischen Druckes, d. h. der Konzentration, zugeführt ist, ohne daß sich dabei die gelösten Partikeln selber irgendwie geändert haben, zweitens aus der Arbeit, die für die Änderung der Partikeln des Salzes selber, ihre Hydratisierung, ihre Dissoziation oder Wiedervereinigung verbraucht ist, ohne daß eine osmotische Arbeit dazu kommt. Wir können den ersten Summanden etwa als die äußere freie Energie, den zweiten als die innere freie Energie des gelösten Salzes bezeichnen. Es sei die innere freie Energie eines Grammmoleküls von undissoziiertem Salz  $F_M$ , die eines Grammmoleküls Ionen  $F_J$ , dann ist  $F_M - F_J = F$  die bei dem explosionsartigen Dissoziationsvorgang zum Vorschein kom-

mende freie Energie pro Grammolekül. Bei der Dissoziation ändert sich zugleich auch die äußere freie Energie, weil sich der osmotische Druck der Moleküle verringert, dagegen der der Ionen zunimmt. Da nun die Zahl der Ionen stets größer ist als die Moleküle, so wächst die äußere freie Energie der Ionen stärker, als die der Moleküle abnimmt, die äußere freie Energie kann also nicht Null sein. Gleichgewicht zwischen Ionen und Molekülen herrscht, wenn die innere freie Energie, welche bei einer weiteren Dissoziation zum Vorschein kommen würde, genau gleich der äußeren freien Energie ist, welche die Lösung infolge der gleichzeitig stattfindenden Änderungen der osmotischen Drucke gewänne. Denn wäre die zum Vorschein kommende innere freie Dissoziationsenergie größer, so müßte die Lösung sich unter Verlust von freier Energie von selbst weiter dissoziieren; wäre sie kleiner, so müßte der Dissoziationsgrad unter Verlust von freier Energie zurückgehen.

Die innere freie Energie  $F_M - F_J = F$  enthält einen willkürlichen Summanden, der davon abhängt, was man als Anfangswerte für die Konzentration der Moleküle  $n_0$  und der Ionen  $\nu_0$  wählt. Wir setzen voraus, daß diese Wahl ein für allemal getroffen ist. Es soll nun  $F$  die freie Energie sein, die verfügbar wird, wenn in einer Lösung von Salz-molekülen und Ionen, deren Konzentrationen  $n_0$  und  $\nu_0$  sind, eine weitere Dissoziation eintritt, und zwar gerechnet pro Grammolekül. Weiter sollen bedeuten:  $v_M$  und  $v_J$  die Volumina der Lösung, die je 1 Grammolekül undissoziierter Moleküle bzw. 1 Grammolekül Ionen enthalten, ferner:  $p$ ,  $\pi$  die osmotischen Drucke,  $n$ ,  $\nu$  die Konzentrationen,  $p_0$ ,  $\pi_0$ ,  $n_0$ ,  $\nu_0$  die Anfangswerte dieser Größen,  $R$  und  $T$  Gaskonstante und absolute Temperatur der Lösung. Es bestehen dann für einen binären Elektrolyten die Zustandsgleichungen:

$$p \cdot v_M = R \cdot T \quad \text{und} \quad \pi \cdot v_J = 2 R \cdot T.$$

Bringt man nun bei konstant gehaltener Temperatur 1 Grammolekül der Salz-moleküle vom Druck  $p$  auf  $p_0$ , so gewinnt man eine osmotische Arbeit:

$$\int_p^{p_0} p \cdot dv_M = R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0} = R \cdot T \cdot \ln \frac{n}{n_0}.$$

Bringt man darauf 1 Grammolekül Ionen vom Druck  $\pi_0$  auf  $\pi$ , so gewinnt man weiter die Arbeit:

$$\int_{\pi_0}^{\pi} \pi \cdot dv_J = 2 \cdot R \cdot T \ln \frac{\pi_0}{\pi} = R \cdot T \ln \frac{\nu_0^2}{\nu^2}.$$

Wenn sich also in einer Lösung von den Konzentrationen  $n$  und  $\nu$  die Moleküle weiter dissoziieren, so wird außer der inneren freien Energie  $F$ , welche dabei zum Vorschein kommt, noch eine äußere freie Energie  $A$  verfügbar und zwar ist:

$$A = R \cdot T \cdot \left( \ln \frac{\nu_0^2}{n_0} - \ln \frac{\nu^2}{n} \right).$$

Im ganzen wird also als Arbeit verfügbare Energie gewonnen:

$$(11) \quad F + A = F - R \cdot T \cdot \left( \ln \frac{\nu^2}{n} - C \right),$$

wo  $C = \ln \nu_0^2 / n_0$  eine absolute Konstante ist, die nur von unserer Festsetzung über die Anfangskonzentrationen abhängt.

Die Gleichgewichtsbedingung zwischen Ionen und Molekülen ist  $F + A = 0$ , also:

$$(12) \quad F = R \cdot T \cdot \left( \ln \frac{\nu^2}{n} - C \right).$$

Sind nun Moleküle und Ionen bei verschiedenen Konzentrationen immer die gleichen Gebilde, so hat  $F$  bei konstanter Temperatur stets denselben Wert, es ist dann:

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{\nu^2}{n} = \text{const.}$$

Das heißt der Dissoziationskoeffizient, der durch die Gleichung

$$(13) \quad \frac{\nu^2}{n} = c$$

definiert wird, ist in diesem Falle von der Konzentration unabhängig.

In den starken Elektrolyten aber wächst der Dissoziationskoeffizient  $c$  mit zunehmender Konzentration, also auch die innere freie Energie  $F$  der Dissoziation. Den Grund hierfür haben wir wahrscheinlich in der unvollkommenen Hydratisierung der Ionen in konzentrierteren Lösungen zu suchen.

Nennen wir die innere freie Energie der Dissoziation für vollkommen hydratisierte Ionen (also bei unendlicher Ver-

dünnung)  $F_0$ , ferner den Grenzwert des Dissoziationskoeffizienten  $c_0$ , so ist:

$$(14) \quad F_0 = R \cdot T \cdot (\ln c_0 - C).$$

Dies gibt zusammen mit (12) und (13):

$$(15) \quad F - F_0 = R \cdot T \cdot \ln \frac{c}{c_0},$$

also:

$$(16) \quad c = c_0 \cdot e^{\frac{F - F_0}{R \cdot T}}.$$

Wir können nun nach (15) aus den in Tab. II enthaltenen Werten des Dissoziationskoeffizienten von Chlorkalium die innere freie Energie der Dissoziation in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung berechnen.

Tabelle III.

Innere freie Energie der Dissoziation eines Grammküls Chlorkalium.

$\eta \cdot 10^3$	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	20	50	100
$F - F_0 \frac{\text{cal}}{\text{Mol.}}$	44	74	158	268	433	620	860	1065	1340	1570

Wenn man die Werte 44 und 74 gegenüber 1570 als unendlich klein ansieht und ferner bedenkt, daß die Lebensdauer der freien Ionen in KCl-Lösungen von den Konzentrationen  $0,0001 \cdot 10^{-3}$  und  $0,0002 \cdot 10^{-3}$  sich nach Formel (5) zu ungefähr  $6 \cdot 10^{-7}$  und  $3 \cdot 10^{-7}$  Sek. berechnet, so kann man den Schluß ziehen, daß es im allgemeinen einige Zehnmillionstel Sekunden dauert, bis ein K- oder ein Cl-Ion sich vollkommen hydratisiert hat.

5. Ist  $F$  die innere freie Energie, die man bei der Dissoziation eines Grammküls der Salzmoleküle gewinnt, so ist die latente Wärme der Dissoziation, die gleichzeitig zum Vorschein kommt, nach dem zweiten Hauptsatz folgendermaßen zu berechnen:

$$Q = - T \cdot \frac{dF}{dT}.$$

Es ergibt sich hiernach aus (12) und (13):

$$(17) \quad Q = - R \cdot T^2 \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial T} - R \cdot T (\ln c - C).$$

Die Wärmetönung  $U$ , welche bei der Dissoziation eines Grammküls frei wird, d. h. die gesamte zum Vorschein kommende Energie, die sich in einer Erwärmung der Lösung äußert, wenn man den Prozeß verlaufen läßt, ohne Arbeit von ihm zu gewinnen, ergibt sich  $U = F + Q$ , also:

$$(18) \quad U = -R \cdot T^2 \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial T}.$$

Wenn man nun, wie in Tab. II, annimmt, daß sich der Dissoziationsgrad einer Lösung aus dem gemessenen molekularen Leitvermögen berechnen läßt, so kann man  $\partial c / \partial T$  aus dem Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens finden. Wenn bei der Temperaturerhöhung die gesamte Konzentration  $\eta = n + \nu$  un geändert bleibt, so ist:

$$\frac{\partial n}{\partial T} = - \frac{\partial \nu}{\partial T}.$$

Aus der Definition

$$\ln c = \ln \frac{\nu^2}{n}$$

folgt ohne weiteres:

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial T} = \frac{2}{\nu} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial T} - \frac{1}{n} \cdot \frac{\partial n}{\partial T} = \left( \frac{2}{\nu} + \frac{1}{n} \right) \cdot \frac{\partial \nu}{\partial T}.$$

Eine kleine Umrechnung führt zu der Formel:

$$(19) \quad \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial T} = \left( 1 + \frac{\eta}{n} \right) \cdot \frac{1}{\nu} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial T}.$$

Setzen wir nun (vgl. Formel (9)):

$$\frac{\nu}{\eta} = \frac{A}{A_0}, \quad \frac{n}{\eta} = \frac{A_0 - A}{A_0}$$

und setzen wir die Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens:

$$(20) \quad \frac{1}{A} \cdot \frac{\partial A}{\partial T} = \alpha, \quad \frac{1}{A_0} \cdot \frac{\partial A_0}{\partial T} = \alpha_0,$$

so ergibt sich:

$$(21) \quad \frac{1}{\nu} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial T} = \alpha - \alpha_0,$$

$$(22) \quad \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial T} = \left( 1 + \frac{A_0}{A_0 - A} \right) \cdot (\alpha - \alpha_0).$$

Die Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens für eine Reihe von Elektrolyten, darunter Chlorkalium, sind von Hrn. Déguisne in seiner Straßburger Dissertation (1895) mit be-



sonderer Sorgfalt ermittelt. Setzt man  $\alpha_0 = 219,8 \cdot 10^{-4}$ , so liegen die Werte des Hrn. Déguisne auf einer ziemlich glatten Kurve, die man sich ziehen kann, um auch für die von Hrn. Déguisne nicht gemessenen Konzentrationen die Temperaturkoeffizienten zu interpolieren. Man bekommt so die folgenden Zahlen:

Tabelle IV.

Die Wärmetönung bei Dissoziation von 1 Grammolekül KCl.

$\eta \cdot 10^6$	0,1	0,2	0,5	1	2
$\frac{1}{\nu} \frac{\partial \nu}{\partial T} \cdot 10^3$	-0,04	-0,08	-0,17	-0,25	-0,33
$\frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial T} \cdot 10^3$	-17,7	-17,6	-17,1	-17,0	-15,2
$U \frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$	+3000	+3000	+2900	+2900	+2600

$\eta \cdot 10^6$	5	10	20	50	100
$\frac{1}{\nu} \frac{\partial \nu}{\partial T} \cdot 10^3$	-0,43	-0,49	-0,57	-0,71	-0,84
$\frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial T} \cdot 10^3$	-11,6	-9,8	-8,4	-7,4	-7,1
$U \frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$	+2000	+1700	+1330	+1260	+1210

Während also die freie Energie der Dissoziation nach Tab. III mit wachsender Konzentration sehr stark zunimmt, geht die gesamte Dissoziationsenergie, die Wärmetönung bedeutend herab. Vielleicht ist diese Tatsache so aufzufassen, daß während des Prozesses der Hydratation der Ionen, welcher nur in sehr verdünnten Lösungen ganz abschließt, große Wärmemengen frei werden. Diese Wärmeproduktion erfolgt zum Teil auf Kosten der Energie, die sonst als freie Energie in den durch Wiedervereinigung der Ionen entstehenden Molekülen auftreten würde. Denn die Moleküle, die sich aus den hydratisierten Ionen durch Wiedervereinigung bilden, haben viel weniger freie Energie als die aus nicht hydratisierten Ionen entstandenen.

6. Wenn die Ionen in verdünnten Lösungen etwas anderes sind als die in konzentrierteren Lösungen, so ist zu erwarten,

daß man dies nicht nur am Dissoziationskoeffizienten, sondern auch an anderen Eigenschaften bemerkt. Merkwürdigerweise scheinen sich die Wanderungsgeschwindigkeit, das scheinbare Molekularvolumen und die Molekularrefraktion der Ionen mit der Änderung der Konzentration nicht merkbar zu ändern. Die Wassermoleküle, die das Ion während des von uns betrachteten Hydratationsvorganges an sich kettet, haben also wohl ungefähr dasselbe Volumen, welches sie als freie Moleküle hatten. In einer Beziehung müssen sie sich aber unbedingt von den freien Molekülen unterscheiden: Sie müssen ihre Beweglichkeit zum Teil eingebüßt haben.

Diese Folgerung ist durch Messungen, die in letzter Zeit im Greifswalder Institut durch Hrn. W. Jacob ausgeführt worden sind, und die in nächster Zeit in Form einer Dissertation veröffentlicht werden sollen, bestätigt worden. Diese Messungen beziehen sich auf die scheinbare Molekularwärme des Salzes in sehr verdünnten wässrigen Lösungen. Ein Quantum der Lösung, das gerade 1 Grammmolekül Salz enthält, braucht zu der Temperaturerhöhung  $1^{\circ}\text{C.}$  außer der Wärmemenge, die das in der Lösung enthaltene Wasser bei Abwesenheit des Salzes aufnehmen würde, noch einen zweiten Betrag, der der Anwesenheit des Salzes zuzuschreiben ist. Diesen Betrag nennen wir die scheinbare Molekularwärme des gelösten Salzes:  $\sigma$ . Gemäß der Definition berechnet sich  $\sigma$  nach der Formel:

$$\sigma = \frac{1}{\eta} (w - (1 - \eta \cdot M)) = \frac{w - 1}{\eta} + M,$$

wenn  $w$  der „Wasserwert“ von 1 g der Lösung,  $\eta$  der Gehalt an Salz in Grammmolekülen pro Gramm der Lösung,  $M$  das Molekulargewicht des gelösten Salzes ist.

In der Größe  $\sigma$  steckt außer der auf die Bestandteile des Salzes selber kommenden Wärme noch der Unterschied der Wärmekapazität des Hydratationswassers gegen dieselbe Wassermenge im freien Zustande. Dieser letzte Posten ist negativ, weil die gebundenen Wassermoleküle weniger beweglich sind als die freien, und wenn er die eigentliche Molekularwärme des Salzes selbst überwiegt, so ergibt sich für die scheinbare Molekularwärme ein negativer Wert. In der

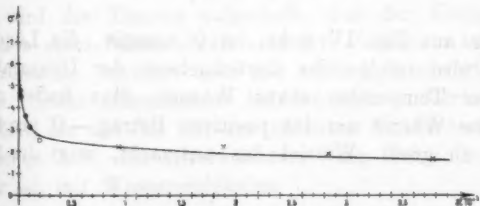
Tat war dies bei allen von Hrn. W. Jacob untersuchten Salzlösungen der Fall. Als ein Beispiel seien in der folgenden Tabelle die für Chlorkalium gefundenen Werte aufgeführt.

Tabelle V.

Scheinbare Molekularwärme von KCl in wässerigen Lösungen.

$\sigma \cdot 10^3$	10	20	50	100	200
$\frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$	-47,7	-44,8	-38,0	-31,7	-25,6

Man sieht, daß der Einfluß des auf die gebundenen Wassermoleküle kommenden (negativen) Teiles von  $\sigma$  bedeutend zunimmt, wenn man die Lösung weiter und weiter verdünnt. Besonders auffällig tritt diese Tatsache hervor, wenn man die Molekularwärme bei höheren Konzentrationen mit in den Bereich der Betrachtung zieht. Für diese liegen speziell beim Chlorkalium gute Messungen vor, die Hr. A. Jacquerod in seiner Genfer These von 1901 veröffentlicht hat. An der beistehenden Kurve sind die Jacquerodschen Messungen durch Kreuzchen, die Jacobschen durch kleine Kreise markiert. Man sieht, daß sich die Werte der beiden Beobachter recht gut aneinander fügen; aber außerdem erkennt man sehr auffällig die starke Änderung der scheinbaren Molekularwärme in dem Gebiet  $1/10$  bis  $1/100$  normal.



Die scheinbare Molekularwärme des Chlorkaliums in wässerigen Lösungen.

× Messungen von A. Jacquerod; ○ Messungen von W. Jacob.

Man könnte vielleicht den Einwand machen, daß die Änderung der scheinbaren Molekularwärme möglicherweise auch

durch die Änderung des Dissoziationsgrades zu erklären wäre. Es sei deshalb kurz nachgewiesen, daß das unmöglich ist. Zunächst geht aus Tab. II hervor, daß in dem betrachteten Bereich bei weitem der größte Teil des gelösten Salzes dissoziiert ist, und die geringe Beimengung von undissoziierten Molekülen nicht einen so starken Einfluß auf die spezifische Wärme haben kann, wie es die beobachteten Werte verlangen würden. Es bleibt also als einzige mögliche Fehlerquelle die Wärmetönung, die der Änderung der Dissoziation mit der Temperatur entspricht. Diese Wärmetönung läßt sich aus den Zahlen der Tab. IV leicht berechnen. In der zweiten Horizontalreihe findet man angegeben, wieviel Ionen zu jedem Grammolekül Ionen hinzukommen, wenn sich die Temperatur um  $1^\circ \text{C}$ . ändert. Multipliziert man diese Zahlen mit dem Bruch  $\nu/\eta$ , so bekommt man die Zunahme der Zahl der Ionen für jedes gelöste Grammolekül des Salzes. Sie ist negativ, die Dissoziation geht also in Wirklichkeit mit zunehmender Temperatur etwas herunter. Multipliziert man weiter die eben berechneten Änderungen des Dissoziationsgrades mit den zugehörigen Werten von  $U$ , die in der vierten Horizontalreihe der Tab. IV stehen, so findet man die Wärmemenge  $Q'$ , welche infolge der Änderung des Dissoziationsgrades bei Erwärmung um  $1^\circ$  in je einem Grammolekül des gelösten Salzes frei wird:

$$Q' = \frac{\nu}{\eta} \cdot \frac{1}{\nu} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial T} \cdot U.$$

Wie man aus Tab. IV sieht, ist  $Q'$  negativ, die Lösung verbraucht also infolge des Zurückgehens der Dissoziation mit steigender Temperatur etwas Wärme. Man findet also die spezifische Wärme um den positiven Betrag  $-Q'$  pro Grammolekül zu groß. Wieviel das ausmacht, zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle VI.

Beitrag der Dissoziationswärme zu den beobachteten Werten der scheinbaren Molekularwärme von Chlorkalium in wässrigen Lösungen.

$\eta \cdot 10^6$	10	20	50	100
$-Q'$	+0,79	+0,70	+0,80	+0,88

Diese Beträge haben wir von den Jacobschen Werten  $\sigma$  noch zu subtrahieren, um die scheinbare Molekularwärme rein zu bekommen, es ergeben sich die Zahlen:

$$-48,5; \quad -45,5; \quad -38,8; \quad -32,6;$$

sie sind gegen Tab. V nicht wesentlich verändert.

Es bleibt also das Resultat bestehen, daß in sehr verdünnten Lösungen noch eine starke Änderung der Molekularwärme der Ionen stattfindet, und zwar in dem Sinne, der einer zunehmenden Hydratisierung entspricht. Allerdings sind die Messungen mit sehr verdünnten Lösungen natürlich sehr schwierig, und es ist sicher, daß die von Hrn. Jacob gefundenen Zahlen noch mit sehr erheblichen Fehlern behaftet sind. Indessen ist der starke Gang in den Zahlen, auch wenn man die Fehler noch so hoch einschätzen will, nicht wegzuleugnen. Um alle Zweifel zu heben, sind jetzt Versuche im Gange, die die Jacobschen Messungen nachprüfen sollen. Besonders soll versucht werden, die Genauigkeit weiter zu treiben, damit man womöglich auch noch in dem Intervall 0,01 bis 0,001 normal Messungen machen kann. Die Zahlen der Tab. III und IV lassen erwarten, daß sich in diesem Konzentrationsbereich noch eine ganz besonders schnelle Änderung der scheinbaren Molekularwärme zeigen wird.

#### Zusammenfassung.

Es wird die Theorie aufgestellt, daß der Vorgang der Dissoziation eines Salzmoleküls eine Art Explosion ist, durch welche zunächst schwach oder gar nicht hydratisierte Ionen entstehen. Diese „Ionenkerne“ beladen sich im Verlauf einer kurzen Zeit, die mit der bis zur nächsten Wiedervereinigung verstrichenen Zeit, der „Lebensdauer“ der freien Ionen vergleichbar ist, mit Wassermolekülen.

Die freie Energie des Dissoziationsvorganges und demnach auch der Dissoziationskoeffizient hängen von der Hydratisierung der Ionen ab. Wahrscheinlich beeinflußt der Vorgang der Hydratisierung die Wiedervereinigung in der Weise, daß sie verzögert wird, während sich das Ion noch mit Wasser belädt. Außerdem mögen auch die Moleküle, die aus nicht vollkommen hydratisierten Ionen durch Wiedervereinigung ent-

stehen, explosiver sein als die schwereren Moleküle, die sich aus wasserbeladenen Ionen bilden. Die Folge ist, daß der Dissoziationskoeffizient steigt, wenn die Lebensdauer der Ionen abnimmt, also wenn die Konzentration der Lösung zunimmt.

Während aber die freie Energie, die zum Vorschein kommt, wenn sich die wasserbeladenen Moleküle der sehr verdünnten Lösungen durch die explosionsartige Dissoziation und den nachfolgenden Hydratisierungsvorgang in wasserbeladene Ionen verwandeln, viel kleiner ist als bei der Umwandlung eines weniger beladenen Moleküls in weniger beladene Ionen, so verhält sich die gesamte Wärmetönung gerade umgekehrt. Wahrscheinlich wird bei der Hydratisierung der Ionen eine große Menge Hydratisierungswärme entwickelt, von der ungefähr die Hälfte auf Kosten der freien Energie der nachher durch Wiedervereinigung gebildeten Moleküle entsteht.

Auf manche physikalische Eigenschaften der Lösung scheint die Änderung der Ionenhydratisierung mit der Konzentration keinen bemerkbaren Einfluß zu haben, so auf die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, auf ihr scheinbares Molekularvolumen und ihre Molekularrefraktion. Wahrscheinlich erklärt sich das so, daß die Wassermoleküle, die sich während des Hydratisierungsvorganges anlagern, ungefähr daselbe Volumen haben, wie die freien Wassermoleküle.

Eine Eigenschaft jedoch, die nach neueren, bisher noch nicht publizierten Messungen in weitgehendem Maße von der Hydratisierung abhängt, ist die scheinbare Molekularwärme der Ionen, die in dem Gebiet 0,1 bis 0,01 normal, wo Dissoziationskoeffizient, freie Energie und Wärmetönung der Dissoziation sich sehr schnell ändern, untersucht worden ist. Die starke Variation der scheinbaren Molekularwärme in diesem Konzentrationsgebiet findet ihre einfachste Erklärung in der hier entwickelten Theorie, weil die am Ion gebundenen Wassermoleküle eine geringere Bewegungsfreiheit haben müssen als die freien Moleküle.

Für sehr verdünnte Lösungen kann man wahrscheinlich die beiden Größen: Wiedervereinigungskoeffizient der Ionen und Zerfallskoeffizient der Moleküle, aus denen sich der Dissoziationskoeffizient zusammensetzt, einzeln berechnen. Aus neuerdings publizierten Messungen von Hrn. G. Jaffé an künst-

lich ionisiertem Hexan geht nämlich hervor, daß bei geringer Ionenkonzentration in Flüssigkeiten die Langevinsche Formel für den Wiedervereinigungskoeffizienten gültig ist.

Berechnet man danach den Wiedervereinigungskoeffizienten für sehr verdünnte Chlorkaliumlösungen und aus ihm die Lebensdauer  $\tau_J$  der freien Ionen, so findet man, daß bei den hohen Verdünnungsgraden, wo man die Ionen eben als nahezu vollkommen hydratisiert ansehen kann,  $\tau_J$  einige Zehnmillionstel Sekunden beträgt. Die Zeitdauer, die von dem Hydratisierungsvorgang beansprucht wird, ist demnach etwas größer als  $10^{-7}$  Sek.

Greifswald, Physik. Inst., den 25. Juni 1910.

(Eingegangen 28. Juni 1910.)

8. Zur Frage  
der trägen Masse bewegter Elektronen;  
von E. Hupka.

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Veröffentlichung beschäftigt sich Hr. W. Heil<sup>1)</sup> mit den Ergebnissen meiner Messungen über die magnetische Ablenkung von Kathodenstrahlen hoher Geschwindigkeit. Der Herr Verfasser berechnet darin die Änderungen, welche an den gemessenen Potentialen anzubringen sind, um die Einzelwerte der Größe  $C_{(p)}$  für die Kugeltheorie innerhalb einer Beobachtungsreihe auf den Mittelwert aller zu bringen. Es ergeben sich dabei Korrekturen von 2,5 bis 4,5 Promille. Ich selbst habe in meinen Publikationen Korrekturen von ca. 1 Proz. oder von 800 Volt angegeben. Um zu diesen Zahlen zu gelangen, habe ich die Anfangswerte jeder Reihe als richtig angesehen und die für die Endwerte notwendigen Änderungen bestimmt; die Abweichungen steigen dabei allmählich in gleichem Sinne. Hr. Heil dagegen benutzt ein anderes Fehlergesetz, welches ich seinerzeit schon selbst in meinem Vortrage vor der Deutschen Physikalischen Gesellschaft mündlich diskutiert habe: Er sieht die mittleren Potentialwerte als richtig an und berechnet die Fehler für die Enden. Es ist leicht einzusehen, daß dieselben dann nur halb so groß ausfallen wie bei dem von mir benutzten Rechenverfahren, dafür aber in jeder Versuchsreihe am Anfang negativ und am Ende positiv sind. Da es bei meinen Messungen in Praxi nur auf den Gang des Potentials ankommt, so sind beide Rechenmethoden gleichbedeutend: „Es ist notwendig, im Gang der Potentialmessungen einen Fehler von ca. 1 Proz. oder von 800 Volt anzunehmen, um meine Resultate im Sinne der Kugeltheorie zu deuten.“ Ein Fehler von dieser Größe ist aber in Anbetracht der Genauigkeit dieser Potentialmessungen sehr unwahrscheinlich.

1) W. Heil, Ann. d. Phys. 31. p. 519—546. 1910.



Hr. Heil hat fernerhin versucht, die absolute Größe der Ablenkungen rechnerisch zu ermitteln. Er stützt sich dabei auf eine in meiner Arbeit abgedruckte Skizze und auf mündliche Mitteilungen, welche ich ihm auf seine Fragen über die Ausmessung meines Magnetfeldes gemacht habe. Hätte mir Hr. Heil auch nur im geringsten angedeutet, welche weittragenden Schlüsse er auf diese Daten zu gründen beabsichtigte, so hätte ich sicherlich nicht verfehlt, ihn von der Aussichtslosigkeit seiner Bemühungen zu überzeugen. Die Fig. 2, welcher Hr. Heil die für seine Rechnungen notwendigen Apparatdimensionen entnimmt, ist eine Kopie meiner für den Glasbläser bestimmten Zeichnung. Ich hatte mir danach zwei Exemplare von Entladungsröhren anfertigen lassen, die sich aber untereinander und gegenüber der Figur in einzelnen Dimensionen um mehrere Zentimeter unterschieden. Bezeichnet man mit  $a$ ,  $b$ ,  $p$  die Abstände der Anode  $A$ , des Diaphragmas  $D$ , des Phosphoreszenzschirmes  $P$  von der Kathode und mit  $d$  den Durchmesser des Phosphoreszenzschirmes, so ergibt sich für die erste Röhre

$$a = 4,2 \text{ cm}, \quad b = 8,6 \text{ cm}, \quad p = 23,8 \text{ cm}, \quad d = 5,6 \text{ cm};$$

für die zweite Röhre ist

$$a = 4,6 \text{ cm}, \quad b = 8,1 \text{ cm}, \quad p = 21,5 \text{ cm}, \quad d = 7,3 \text{ cm}.$$

Alle Größen sind nachträglich mit einem gewöhnlichen Strichmaßstab bestimmt worden. Da bei meiner Versuchsmethode die Kenntnis der Apparatkonstanten bedeutungslos ist, so habe ich bei der Anfertigung auf die exakte Innehaltung der Dimensionen keinen Wert gelegt; aus demselben Grunde habe ich mir auch keine Notizen gemacht, mit welcher Röhre jeweilig die einzelnen Reihen aufgenommen wurden. Die Fig. 2 hatte den Zweck, bei einer Neuankfertigung meines Apparates zur Orientierung zu dienen. Die Bemerkung in meiner Arbeit, daß die absolute Größe der Ablenkungen sich zwischen 15 und 30 mm bewegt habe, ist nicht so zu verstehen, daß die kleinste Ablenkung genau 15, die größte genau 30 mm betrug; ich wollte mit diesen Zahlen nur ein Bild von der Größenordnung der benutzten Ablenkungen geben. Da bei der einen Röhre der Radius des Phosphoreszenzschirmes 3,65 cm betrug, so

war selbstverständlich auch eine von Hrn. Heil berechnete Ablenkung von 33 mm möglich. Vollständig unverständlich ist mir, wie Hr. Heil neuerdings behaupten kann, die tatsächlichen Grenzen der bei meinen Messungen vorkommenden Ablenkungen seien 15 und 30 mm gewesen. Der Schluß, daß die kleinste Ablenkung bei der Beobachtungsreihe I unter Verwendung der Röhre I aufgetreten ist, erscheint mir verfehlt. Im übrigen bin ich überrascht, eine so gute Übereinstimmung zwischen den von Hrn. Heil berechneten und den experimentell möglichen Werten zu finden. Denn Hr. Heil stützt sich bei seinen Überlegungen auf die Daten der *Ausmessung des Magnetfeldes*. Nun war es mir hierbei nur darum zu tun, ein ungefähres Bild von dem Verlauf desselben zu gewinnen. Die Beobachtungen, welche mit einer für diese Aufgabe hinreichenden Genauigkeit ausgeführt wurden, besitzen nicht den Charakter von Präzisionsmessungen; auf die Absolutwerte lege ich kein Gewicht, sie können um mehrere Prozent fehlerhaft sein.

*Daß die Kritik, welche Hr. Heil an meinen Resultaten ausübt, zu einem positiven Ergebnis geführt hat, kann ich hiernach nicht zugeben.* Bei meinen Versuchen bin ich sowohl in bezug auf die Geschwindigkeit der untersuchten Kathodenstrahlen als auch in bezug auf die Genauigkeit der Potentialmessungen bis zu der äußersten Grenze gegangen, welche mit den heutigen Mitteln erreichbar ist. Meine Resultate lassen sich besser mit der Relativtheorie in Übereinstimmung bringen als mit der Kugeltheorie. Im übrigen möchte ich nochmals betonen, daß über diesen Gegenstand das letzte Wort nicht gesprochen ist. Es bedarf hierzu noch eines reichhaltigen Beobachtungsmaterials, das nach möglichst verschiedenen Methoden gewonnen werden muß.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 20. März 1910.)

**9. Zur Diskussion**  
**der Hupkaschen Versuche über die träge Masse**  
**bewegter Elektronen;**  
**von W. Heil.**

In meiner „Diskussion der Versuche über die träge Masse bewegter Elektronen“ bin ich zu dem Schlusse gelangt, daß mit den Hupkaschen Messungen weder die Relativtheorie noch die Kugeltheorie vereinbar sei. Die *damals* gefundene Differenz zwischen Theorie und Beobachtung hat jedoch inzwischen ihre volle Aufklärung gefunden.

Meine Rechnungsergebnisse stützten sich in erster Linie auf die Dimensionen der Fig. 2 in der Hupkaschen Publikation. Ich hielt diese Figur für eine getreue Kopie des von Hrn. Hupka benutzten Apparates und hatte dazu auch die ausreichendsten Gründe:

Zunächst steht auf p. 186 der Hupkaschen Annalenabhandlung wörtlich der Satz:

„Die Einzelheiten des Entladungsrohres, *besonders die Dimensionen der verschiedenen Teile*, sind aus Fig. 2 zu ersehen.“

Sodann wurde auf p. 202 und 203 mit diesen Dimensionen, wenn auch nur zu Fehlerabschätzungen, zahlenmäßig gerechnet.

Besonders aber hat Hr. Hupka selbst mich gelegentlich einer Anfrage nach den Dimensionen seines Apparates auf die Fig. 2 verwiesen, der ein verkleinerter Maßstab beigegeben sei.

Ich hatte daher nicht den geringsten Grund daran zu zweifeln, daß die sich aus dieser Figur ergebenden Dimensionen des Apparates immerhin so genau seien, wie bei einer Dimensionsbestimmung etwa mit einem gewöhnlichen Strichmaßstab erwartet werden kann. Zur Deutung meiner Resultate zugunsten der Theorien hätte aber der Apparat in einzelnen Teilen um ganze Zentimeter von den Dimensionen der Figur verschieden sein müssen.

Ich war daher nicht wenig erstaunt, als ich vor kurzem von Hrn. Hupka die Mitteilung erhielt, daß die Fig. 2 nur

ein Abdruck der für den Glasbläser bestimmten Zeichnung sei, und daß in Wirklichkeit mit *zwei* Apparaten gearbeitet wurde, die sich sowohl untereinander als auch gegenüber der Figur in einzelnen Dimensionen um mehrere Zentimeter unterscheiden. Mit welchem von beiden Apparaten jeweils die einzelnen Messungsreihen ausgeführt worden seien, darüber wären keine Notizen gemacht worden.

Bezeichnet man mit  $a$ ,  $b$  und  $p$  die Abstände der Anode  $A$ , des Diaphragmas  $D$  und des Phosphoreszenzschirmes  $P$  von der Kathode und mit  $d$  den Durchmesser des Phosphoreszenzschirmes, so ergibt sich für die

- I. Röhre:  $a = 4,6$ ,  $b = 8,1$ ,  $p = 21,5$  und  $d = 7,3$  cm.  
 II. Röhre:  $a = 2$ ,  $b = 8,6$ ,  $p = 23,8$  „  $d = 5,6$  „ „  
 Fig. 2:  $a = 3,5$ ,  $b = 7$ ,  $p = 22,3$  „  $d = 6$  „ „

Die auf Grund der neuen Zahlenwerte vorgenommene Wiederholung meiner Berechnungen ergab jetzt für die

$$\begin{aligned}
 & \text{I. Röhre} \\
 & y_1 = \frac{JV\sqrt{\eta_0 \cdot 10^{-7}}}{\sqrt{P}} [1,20494] + \frac{\eta_0 \cdot 10^{-7}}{C_\beta} [0,47264] \\
 & \quad + \left( \frac{\eta_0 \cdot 10^{-7}}{C_\beta} \right)^2 [0,86499 - 2] + \left( \frac{\eta_0 \cdot 10^{-7}}{C_\beta} \right)^3 [0,403 - 3] \\
 & \text{und für die} \\
 & \text{II. Röhre} \\
 & y_1 = \frac{JV\sqrt{\eta_1 \cdot 10^{-7}}}{\sqrt{P}} [1,37757] + \frac{\eta_0 \cdot 10^{-7}}{C_\beta} [0,63019] \\
 & \quad + \left( \frac{\eta_0 \cdot 10^{-7}}{C_\beta} \right)^2 [0,08397 - 1] + \left( \frac{\eta_0 \cdot 10^{-7}}{C_\beta} \right)^3 [0,640 - 3].
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Die eckigen Klammern enthalten die Logarithmen der Koeffizienten.

Bevor ich von den Formeln (1) weiter Gebrauch mache, möchte ich noch zur Frage des Magnetfeldes und der kleinsten und größten magnetischen Ablenkung Stellung nehmen.

Aus der Form, in der mir das Magnetfeld übergeben wurde, mußte ich den Eindruck gewinnen, daß das Magnetfeld, wenn auch nicht den Charakter einer Präzisionsmessung besitzt, so doch mit solcher Sorgfalt bestimmt worden ist, daß es dem wahren Sachverhalt ziemlich nahe kommt.

Was die größte und kleinste magnetische Ablenkung anlangt, so stehe ich nach wie vor auf dem Standpunkt, daß 15 und 30 mm die tatsächlichen Grenzen des Gebietes sind, in dem Beobachtungen angestellt wurden. Zur Begründung dieses Standpunktes läßt sich eine rein sachliche Überlegung anstellen, wenn ich auch hinzuzufügen habe, daß ich selbst nicht erst durch diese Überlegung zu meiner Überzeugung gelangt bin.

Man setze in den Formeln (1)

$$C_{\beta} = \frac{\Phi_{\beta}}{J}.$$

$J$  bezeichnet den Magnetstrom und  $\Phi_{\beta}$  eine für die Theorien charakteristische Funktion von  $\beta$ .

Berücksichtigt man zunächst nur die beiden ersten Glieder der Formeln (1), so erkennt man, daß sich die magnetischen Ablenkungen bei konstanter Potentialdifferenz, d. h. bei konstanter Geschwindigkeit  $\beta$ , sowohl unabhängig von den Theorien als auch unabhängig von irgend einer Apparatkonstanten wie die Magnetströme verhalten. Das heißt:

$$\left( \frac{y'}{y''} = \frac{J'}{J''} \right)_{P = \text{const.}}$$

Bezeichnet man den Quotienten  $J'/J''$  mit  $\alpha$  und berücksichtigt man noch das dritte Glied der Formeln (1), so ergibt sich:

$$(2) \quad \frac{y'}{y''} = \alpha,$$

vermindert um ein gegen  $\alpha$  kleines Korrektionsglied von der Größe:

$$\frac{\alpha(1-\alpha^2)}{(C_{\beta}'')^2} \cdot A.$$

Hierin bezeichnet  $A$  eine Größe, die nur von  $\eta_0$  und den Apparatkonstanten abhängig ist. Das vierte Glied der Formeln (1) kommt wegen seiner Kleinheit für diese Überlegung nicht in Betracht. Die in den Formeln (17) meiner Diskussion und den obigen Formeln (1) enthaltenen Koeffizienten entsprechen zweifellos wenigstens ihrer Größenordnung nach dem wahren Sachverhalt, so daß  $A$  rund von der Größenordnung  $8 \cdot 10^{-2}$  anzusetzen ist.

Die Formel (2) gilt natürlich auch für  $y_{\min.}$  und  $y_{\max.}$  und lautet für diesen Spezialfall:

$$\frac{y_{\min.}}{y_{\max.}} = \alpha - \frac{\alpha(1-\alpha^2)}{C_{\beta \min.}^2} \cdot A,$$

(denn dem  $y'' = y_{\max.}$  entspricht  $C_{\beta''} = C_{\beta \min.}$ ).

Es werde nun einmal angenommen, die Werte 15 und 30 mm wären die tatsächlichen Werte der kleinsten und größten beobachteten magnetischen Ablenkungen. Dann müßte

$$\alpha - \frac{\alpha(1-\alpha^2)}{C_{\beta \min.}^2} A = \frac{y_{\min.}}{y_{\max.}} = 0,5000$$

sein. Es ist

$$\alpha = \left( \frac{J_{\text{aus Tab. I}}}{J_{\text{aus Tab. VIII}}} \right) \text{ für } P = \text{const.}$$

So ergibt sich z. B.:

für  $P = 47930$

$$J' = 0,11517$$

(vgl. Tab. I, Hupka, Annalen-Abh.),

$$J'' = 0,22682$$

(aus Tab. VIII durch einfache Interpolation streng bestimmbar),

$$\alpha = 0,5077;$$

für  $P = 59800$

$$J' = 0,12935, \quad J'' = 0,25481 \text{ (strenger Wert),}$$

$$\alpha = 0,5076;$$

für  $P = 42130$

$$J' = 0,10768, \quad J'' = 0,21218,$$

$$\alpha = 0,5075.$$

Nimmt man  $C_{\beta \min.}$  rund gleich 2 an, so ergibt sich als Korrektur an  $\alpha$

$$- 0,0075.$$

Es ist daher

$$\alpha - \frac{\alpha(1-\alpha^2)}{C_{\beta \min.}^2} A,$$

ebenfalls gleich

$$0,5000$$

und zwar genau bis auf mindestens 4 Promille. Die Übereinstimmung mit dem empirischen Wert 0,5000 ist eine so vor-

rügliche, daß ich nicht umhin kann, die Grenzwerte 15 und 30 mm sogar bis auf mindestens  $\frac{1}{3}$  Proz. als genau zu betrachten. Für die folgenden Untersuchungen ist diese Genauigkeit aber nicht einmal erforderlich.

Tabelle I.

Die berechneten kleinsten und größten magnetischen Ablenkungen.

Aus der Hupkaschen Tabelle	$C_\beta$	I. Röhre				II. Röhre
		$\eta_0 = 1,77 \times 10^7$		$\eta_0 = 1,84 \times 10^7$		$\eta_0 = 1,77 \times 10^7$
		Magnetische Ablenkung $y_1$	Prozentische Abweichung von den Grenzen 15 u. 30 mm	$y_1$	Prozentische Abweichung von den Grenzen 15 u. 30 mm	$y_1$

## Relativtheorie

VIII	1,9577	27,62 mm größte Abl.	8 Proz.	28,16	6 Proz.	—
I	3,8583	13,80 mm kleinste Abl.	8 „	14,08	6 „	19,86 kleinste Abl.

## Kugeltheorie

VIII	1,9462	27,79 mm größte Abl.	7,5 Proz.	28,34	5,5 Proz.	
I	3,8509	13,83 mm kleinste Abl.	7,5 „	14,15	5,5 „	

Aus Tab. I ergibt sich, daß die für die II. Röhre aus der Relativtheorie berechnete kleinste magnetische Ablenkung 19,86 mm beträgt bei zugrunde gelegtem  $\eta_0 = 1,77 \cdot 10^7$ , d. h.:

Die für die II. Röhre berechnete kleinste magnetische Ablenkung ist um mehr als 30 Proz. größer als der beobachtete Wert 15 mm. Die Abweichung ist für die Kugeltheorie noch bedeutender. Wollte man daran festhalten, daß die kleinsten Ablenkungen auch mit der II. Röhre gemacht sein können, so ist die obige enorme Abweichung durch nichts zu erklären, nicht einmal durch den etwaigen Einwand, das Magnetfeld sei nur provisorisch bestimmt worden.

Vergleicht man dagegen, daß sich für die I. Röhre für die kleinsten berechneten Ablenkungen die Werte  $14,08_{\eta_0 = 1,84 \cdot 10^7}$

bzw.  $13,80_{\eta_0 = 1,77 \cdot 10^7}$  mm ergeben, also Werte, die sich nur um 6 bzw. 8 Proz. vom beobachteten Werte 15 mm unterscheiden, so kommt man zu dem Schlusse, daß die kleinsten Ablenkungen (15 mm Ablenkungen) überhaupt *nur* mit der I. Röhre gemacht sein können.

Die II. Röhre besaß einen Radius von 2,8 cm. Es konnten folglich mit dieser Röhre *auch die 30 mm* Ablenkungen *nicht* gemacht worden sein. Für die I. Röhre ergaben sich durch Rechnung für die größten magnetischen Ablenkungen wiederum Werte, die um 6 bzw. 8 Proz. von dem beobachteten Wert 30 mm abweichen. Diese Übereinstimmung der prozentischen Abweichungen bei der I. Röhre von den Grenzen 15 und 30 mm war nach den Ausführungen auf p. 405 und 406 natürlich zu erwarten.

Fast dieselben Verhältnisse ergaben sich für die Kugeltheorie.

Tabelle II.

Die aus der Hupkaschen Tab. VIII berechneten magnetischen Ablenkungen für  $s/\mu_0 = 1,77 \cdot 10^7$ .

P	$y_1$ Konstante Masse in cm	$y_1$ Kugeltheorie in cm	$y_1$ Relativtheorie in cm
35540	2,8097	2,7698	2,7620
37880	2,8134	2,7710	2,7613
40200	2,8150	03	2,7594
42230	2,8207	35	2,7621
44500	2,8238	41	22
47860	2,8271	32	09
50370	2,8296	28	00
52550	2,8327	40	00
54430	2,8376	68	22
56450	2,8396	60	15
58700	2,8423	60	12
60160	2,8448	71	15
61650	2,8471	78	17
65000	2,8513	84	13
66880	2,8532	79	08
67850	2,8561	94	22
70020	2,8582	93	16



Tabelle III.

Die aus der Hupkaschen Tab. I berechneten magnetischen Ablenkungen ( $\eta_0 = 1,77 \cdot 10^7$ ).

$P$	$y_1$ Konstante Masse in cm	$y_1$ Kugeltheorie in cm	$y_1$ Relativtheorie in cm
17430	1,3920	1,3832	1,3804
19310	1,3934	30	04
20960	1,3944	31	02
23340	1,3961	34	03
24710	1,3971	35	05
26520	1,3984	41	05
29560	1,4005	44	05
30450	1,4009	48	03
32540	1,4022	49	03
36130	1,4047	52	05
38160	1,4060	55	07
40000	1,4072	58	07
42130	1,4087	60	06
44170	1,4098	60	04
46010	1,4115	65	07
47930	1,4126	66	07
49920	1,4143	72	13
51930	1,4155	74	07
53500	1,4162	73	03
55460	1,4178	75	07
57760	1,4192	77	05
59800	1,4221	78	04
62320	1,4223	87	08
66410	1,4251	89	10

Die Figg. 1 und 2, welche die Ergebnisse der Tabbb. II und III darstellen, zeigen deutlich, daß die der Annahme konstanter Masse, der Kugeltheorie und der Relativtheorie angehörigen Punkte ( $y_1 P$ ) sich wenigstens in dem von Hrn. Hupka beobachteten Teil des Geschwindigkeitsbereiches geraden Linien ziemlich eng anschmiegen und daß sich diese Geraden, nach dem Ende kleinerer Potentialdifferenzen hin verlängert, schließlich für  $P = 0$  so gut wie genau in einem Punkte schneiden: In Fig. 1 im Punkte  $P = 0$  und im Mittel-

wert aller  $y_1$  (Relativtheorie), nämlich  $y_1 = 27,618$ . In Fig. 2 im Punkte  $P = 0$  und  $y_1 = 13,806$  (Mittelwert, Relativtheorie),

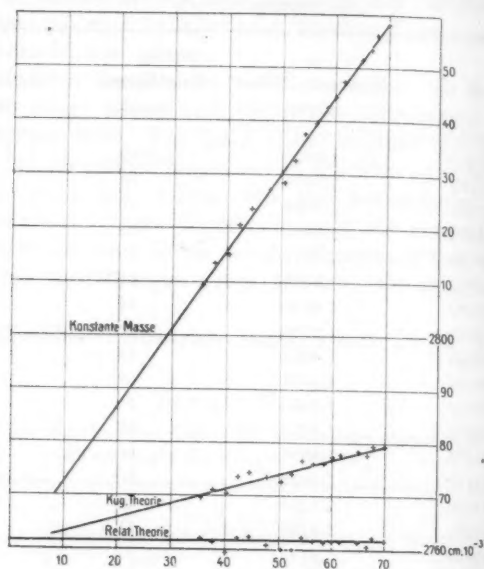


Fig. 1.

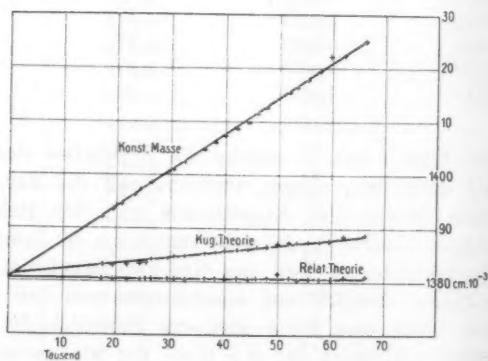


Fig. 2.

Fig. 2  
eorie).

Folgende zusammenfassende Darstellung der Sachlage dürfte daher viel Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen:

Die Grenzwerte 15 und 30 mm sind die tatsächlichen Grenzen des Intervalles, in dem Beobachtungen angestellt worden sind. Die Grenzbeobachtungen selbst sind mit der L Röhre gemacht worden. Die für beide Theorien aus den Dimensionen dieser Röhre berechneten Werte für die größten und kleinsten magnetischen Ablenkungen weichen von den Werten 15 und 30 mm um ca. 8 Proz. ab, wenn für  $\eta_0$  die Zahl  $1,77 \cdot 10^7$  um ca. 6 Proz. wenn für  $\eta_0$  die Zahl  $1,84 \cdot 10^7$  zugrunde gelegt wird. Diese Abweichungen sind zwar wesentlich geringer als diejenigen, welche sich aus den früheren Berechnungen ergeben haben, aber doch immerhin noch sehr beträchtlich. Aber aus dem Umstande, daß nicht einmal die aus der Annahme konstanter Masse berechnete Kurve ( $y_1 P$ ) sich mit abnehmender Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen dem beobachteten Werte  $y_1 = 15$  bzw.  $y_1 = 30$  mm nähert, geht hervor, daß diese Abweichungen schwerlich den in Frage stehenden Theorien zugeschrieben werden können. Sie sind vielmehr aus irgend einer Apparatkonstanten herzuleiten, deren genaue Bestimmung aus Mangel an den dazu erforderlichen Präzisionsbeobachtungen nicht möglich war. Man wird gewiß nicht fehl gehen, wenn man dem Magnetfeld und seiner Orientierung in bezug auf den Apparat die gefundene Differenz zwischen Berechnung und Beobachtung zuschreibt.

In meiner Diskussion bin ich ferner zu dem Schlusse gelangt, daß bei den Hupkaschen Messungen die Feststellung des Unterschiedes in der Leistungsfähigkeit der beiden Theorien hart an der Grenze der Ausführbarkeit lag. Bei dieser Schlussfolgerung stützte ich mich auf die in der Hupkaschen Arbeit enthaltene Mitteilung, wonach „nicht anzunehmen ist, daß der Fehler bei den Potentialmessungen  $\frac{1}{4}$  Proz. übersteigt“ und auf das Ergebnis einer von mir ausgeführten Berechnung, aus welcher hervorging, daß die Deutung der Ablenkungsversuche zugunsten der Kugeltheorie in den Potentialmessungen einen Fehler von in einigen Fällen weniger als  $\frac{1}{4}$  Proz. im ungünstigsten Falle aber weniger als  $\frac{1}{2}$  Proz. erfordert.

Nach Hrn. Hupka ist zur Deutung der Ablenkungsversuche zugunsten der Kugeltheorie aber ein Fehler von ca. 1 Proz. oder 800 Volt erforderlich. Wie mir Hr. Hupka kürzlich mitteilte, ist unter der Korrektur der Potentialdifferenz um 1 Proz. folgendes zu verstehen: Man muß bei der Kugeltheorie die letzte Potentialdifferenz einer Messungsreihe um ca. 1 Proz. vergrößern, wenn der dazugehörige Schlußwert für  $C_\beta$  gleich dem Anfangswert von  $C_\beta$  werden soll. Dabei wird der Anfangswert für die Potentialdifferenz in jeder Messungsreihe als richtig angesehen.

Bei meinen Berechnungen dagegen bin ich von der Annahme ausgegangen, daß der *Mittelwert* aus allen zu einer Beobachtungsreihe gehörigen Werten von  $C_\beta$  der *wahrscheinlichste* Wert von  $C_\beta$  sei. Die Berechtigung dieser Annahme leuchtet für die Relativtheorie ohne weiteres ein, da hier die Werte für  $C_\beta$  ziemlich eng um einen Mittelwert herum schwanken. Nicht so für die Kugeltheorie. Hier zeigen die Werte für  $C_\beta$  mit wachsender Potentialdifferenz die ausgesprochene Tendenz abzunehmen, wenn auch nur um höchstens 0,007 Proz. bei einer Zunahme der Potentialdifferenz um 1 Proz. Diese Tendenz, abzunehmen, braucht aber nicht notwendig durch die Eigenart der zugrunde liegenden Theorie hervorgerufen zu sein. Sie kann ebensogut auch durch einen systematischen Beobachtungsfehler verursacht sein. Überdies ist es nicht gesagt, ob die Tendenz der  $C_\beta$  mit wachsender Potentialdifferenz abzunehmen, auch noch wahrgenommen worden wäre, wenn Hr. Hupka über die Grenzen des von ihm tatsächlich beobachteten Geschwindigkeitsbereiches hinausgegangen wäre, so sehr auch der Gang der Figg. 1 und 2 wenigstens nach der Seite kleinerer Geschwindigkeiten hin dafür zu sprechen scheint.

Wenn ich daher auch für die Kugeltheorie die Existenz eines zu einer bestimmten Messungsreihe gehörigen *konstanten* Wertes für  $C_\beta$  voraussetzte, und diesen mit dem Mittelwert aller beobachteten  $C_\beta$  identifizierte, so erschien mir dies geboten, ebensowohl im Interesse der Unparteilichkeit als auch im Interesse möglichst hoher Anforderungen, die meines Erachtens an Messungen gestellt werden müssen, welche eine Entscheidung zwischen den Theorien der Dynamik des

Elektrons zum Gegenstand der Untersuchung machen. In der Tat ergeben sich nach dem von mir angenommenen Fehlergesetz nur halb so große Korrekturen für die Potentialdifferenz als nach dem von Hrn. Hupka benutzten Fehlergesetz  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Proz. gegenüber  $\frac{1}{2}$  bis 1 Proz. bei Hrn. Hupka. Dafür aber sind meine Korrekturen am Anfang negativ und am Ende positiv, während bei Hrn. Hupka zur Deutung der Kugeltheorie immer positive Korrekturen anzubringen sind.

(Eingegangen 7. Juli 1910.)

---

10. *Ein absolutes Induktionsdynamometer<sup>1)</sup>;*  
*von A. Semiller.*

1. Glühlampenamperemeter.

Hr. Orlich hat die Vergleichung von Wechselstrom mit Gleichstrom auf photometrischem Wege vorgeschlagen. Die Methode läßt sich so gestalten, daß sie bis zu den höchsten Frequenzen einwandfrei ist.

Eine kleine 2 Volt-Osmiumlampe  $L$  (Fig. 1) ist ihrer Messingteile beraubt und in einen Hochfrequenzstromkreis eingeschaltet. Sie beleuchtet den Gipsschirm  $G_1$  eines Martenschen Beleuchtungsmessers. Die Flächenhelle von  $G_1$  wird

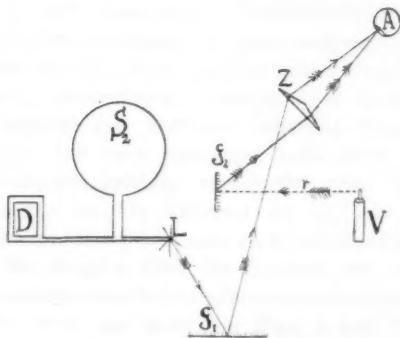


Fig. 1.

vom Auge  $A$  des Beobachters mit Hilfe des Zwillingsprismas  $Z$  mit der Flächenhelle des Gipsschirmes  $G_2$  verglichen.  $G_2$  wird von einer  $r$  cm entfernten Benzinkerze  $V$  beleuchtet;  $r$  kann meßbar geändert werden. Durch passende Abblendung ist dafür gesorgt, daß  $G_1$  nur durch  $L$ ,  $G_2$  nur durch  $V$  beleuchtet wird.

1) Berliner Dissertation 1909, gekürzt.

Die Spule  $S_2$  besteht aus wenigen Windungen und wird gekoppelt mit der Selbstinduktion  $S_1$  eines Poulsonschen Schwingungskreises (vgl. Fig. 2;  $Cu$  Kupfer-,  $Co$  Kohleelektrode der Poulsonlampe,  $C$  Drehkondensator). Durch Annäherung von  $S_2$  an  $S_1$  kann die Stromstärke in  $S_2$  um das Mehrfache größer gemacht werden als in  $S_1$ .

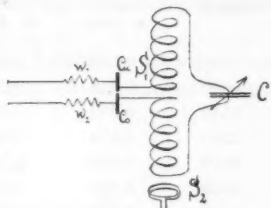


Fig. 2.

Die Wechselstromstärke in dem Kreis  $S_2 L D$  (Fig. 1) bewirkt eine gewisse Helligkeit der Lampe  $L$ ;  $r$  wird so eingestellt, daß die beiden Vergleichsfelder des Photometers gleich hell erscheinen. Darauf wird die Glühlampe  $L$  in einen anderen Stromkreis eingeschaltet, der Gleichstromquelle, Präzisionsamperemeter und Widerstand enthält; der Widerstand wird reguliert, bis wieder die Vergleichsfelder gleich hell erscheinen; die vom Amperemeter angezeigte Gleichstromstärke  $J_p$  ist dann gleich der früheren Wechselstromstärke.

Die Wellenlänge der Hochfrequenzschwingung wird mit einem der in der drahtlosen Telegraphie üblichen Wellenmesser, und zwar dem Hahnemannschen, gemessen.

## 2. Hitzdrahtamperemeter.

Mit dem beschriebenen Glühlampenamperemeter wurde ein neues Hitzdrahtamperemeter von Hartmann & Braun mit einem Meßbereich bis 5 Amp. verglichen. Als Lichtquelle  $L$  dienten eine bzw. zwei parallel geschaltete 2 Volt-Osmiumlampen.

In Tab. 1 sind die Resultate einiger Versuche zusammengestellt:  $\lambda$  ist die Wellenlänge der Schwingung ( $= \infty$  bei Gleichstrom);  $J_h$  die Anzeige des Hitzdrahtamperemeters;  $J_p$  die photometrisch ermittelte Stromstärke.

Bei Gleichstrom zeigt das Hitzdrahtamperemeter gute Übereinstimmung, während seine Angaben für Wechselstrom sehr erheblich — bis zu 30 Proz. — von den photometrisch konstant gehaltenen Stromwerten abweichen.

Tabelle 1.

$\lambda$ in m	Eine Glühlampe		$\lambda$ in m	Zwei Glühlampen	
	$J_h$ in Amp.	$J_p$ in Amp.		$J_h$ in Amp.	$J_p$ in Amp.
$\infty$	0,790	0,792	$\infty$	1,51	1,50
3800	0,695	0,792	3800	1,345	1,50
3550	0,680	0,792	3550	1,32	1,50
3240	0,670	0,792	3240	1,30	1,50
2615	0,650	0,792	2615	1,27	1,50
2300	0,640	0,792	2300	1,25	1,50
1940	0,625	0,792	1940	1,225	1,50
1740	0,615	0,792	1740	1,21	1,50
1600	0,605	0,792	1600	1,185	1,50
1330	0,600	0,792	1330	1,17	1,50

Auf welchem Umstand diese Abweichung des Hitzdrahtamperometers beruht, wurde, als ohne Belang für die vorliegende Arbeit, nicht näher untersucht.

### 3. Historisches über Induktionsdynamometer.

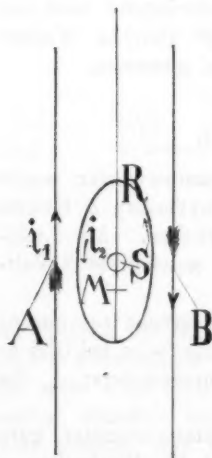


Fig. 3.

Heinrich Hertz<sup>1)</sup> benutzte als erster ein Induktionsdynamometer zum Nachweis der magnetischen Schwingung elektrischer Drahtwellen.

In einem quadratischen Glasgehäuse (vgl. Fig. 3) hängt ein Ring  $R$  aus Al-Draht, welcher nahe seiner Mitte ein Spiegelchen  $S$  und einen kleinen Magneten  $M$  trägt. Die Ebene des Ringes bildet einen Winkel von  $45^\circ$  mit der Ebene der beiden parallelen Drähte  $A$  und  $B$ , längs welcher sich die elektrischen Wellen fortpflanzen. Sind  $A$  und  $B$  Stellen maximaler Stromschwankung, so werden in den Seiten des Ringes elektromotorische Kräfte bzw. Ströme erzeugt, die um  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$

1) H. Hertz, Wied. Ann. 42. p. 407. 1891.



in der Phase gegen die erregenden Ströme verschoben sind. Die beiden in der Phase um  $180^\circ$  verschobenen Ströme  $i_1$  und  $i_2$  haben stets entgegengesetzte Richtung, stoßen sich also ab; d. h. der Ring sucht sich senkrecht zur Ebene der Parallel-drähte einzustellen.

J. A. Fleming<sup>1)</sup> konstruierte ein Induktionsdynamometer, dessen beweglicher Teil (vgl. Fig. 4) aus einem flachen Metallring 2 besteht; die Ebene von Spule 1 und Ring 2 bilden einen Winkel von  $45^\circ$  miteinander. Versuche mit dem Instrument stellte G. W. Pierce<sup>2)</sup> an.

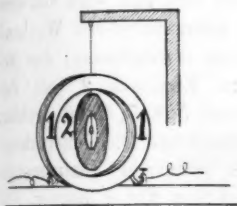


Fig. 4.

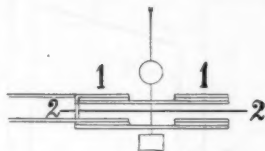


Fig. 5.

C. V. Boys, A. E. Briscoe und W. Watson<sup>3)</sup> suchten ähnliche Prinzipien zur Messung elektromagnetischer Wellen in freier Luft zu verwenden, doch mit geringem Erfolg.

N. Papalex<sup>4)</sup> beschreibt ein Instrument, bei welchem vier feststehende Schleifen 1 (vgl. Fig. 5), vier zu 1 parallele Schleifen 2 abstoßen; er zeigt theoretisch und mit Bolometer, daß die Ausschläge bei regelmäßig wiederholter Kondensator-entladung  $i_1^2$  proportional sind, ohne den Einfluß der Frequenz in Betracht zu ziehen.

1) J. A. Fleming, Electrician 18. p. 561. 1887. — J. Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen und drahtlose Telegraphie. Stuttgart bei Enke, 1905. p. 267.

2) G. W. Pierce, Phys. Rev. 20. p. 226. 1905.

3) C. V. Boys, A. E. Briscoe u. W. Watson, Phil. Mag. (5) 31. p. 44. 1891.

4) N. Papalex, Ann. d. Phys. 14. p. 756. 1904.



Ebene des Bügels 2 ist eine Glimmerscheibe mit einem Hohlspiegel in der Mitte angebracht.

Zur Dämpfung des Systems 2 dienen zwei Glasrohrbügel mit aufgesteckten Gummischläuchen K; durch Druck auf einen

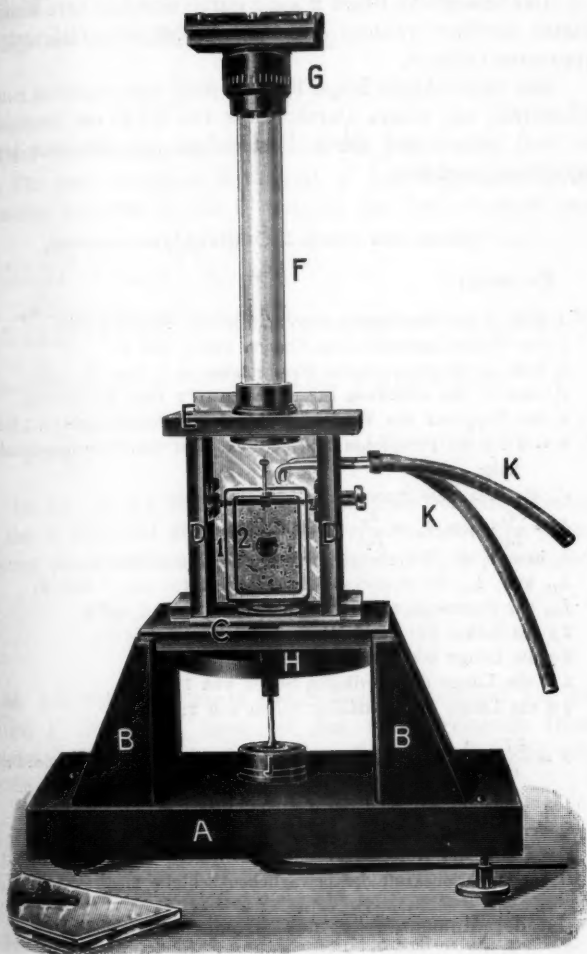


Fig. 7.

der beiden Schläuche wird ein Luftstrom schräg nach unten auf die vordere oder hintere Seite der Glimmerplatte geblasen, wodurch das System 2 schnell in seine Ruhelage eingestellt werden kann.

Der bewegliche Bügel 2 kann durch einschiebbare Messingplatten arretiert werden; dieselben werden beim Gebrauch des Apparates entfernt.

Die rechteckigen Bügel 1 und 2 sind aus möglichst reinem Silberdraht mit einem Durchmesser von 0,145 cm hergestellt. Sie sind poliert und durch Bestreichen mit Schellack gegen Oxydation geschützt.

### 5. Theorie des neuen Induktionsdynamometers.

Es seien:

1 bzw. 2 die feststehende bzw. bewegliche Stromschleife;  
 $\xi$  der Winkel zwischen den Ebenen von 1 und 2;  
 $i_1$  bzw.  $i_2$  die momentanen Stromstärken in 1 bzw. 2;  
 $J_1$  bzw.  $J_2$  die effektiven Stromstärken in 1 bzw. 2;  
 $n$  die Frequenz des Wechselstromes (oder Periodenzahl in 1 Sek.);  
 $\omega = 2\pi n$  die Periodenzahl in  $2\pi$  Sek. oder die Winkelgeschwindigkeit;

$J_m$  die maximale Stromstärke im Stromkreise 1;

$\delta_1 = \frac{r_1}{L_{11}}$  bzw.  $\delta_2 = \frac{r_2}{L_{22}}$  die Dämpfungen in 1 bzw. 2;

$r_1$  bzw.  $r_2$  die Ohmschen Widerstände von 1 bzw. 2;

$L_{11}$  bzw.  $L_{22}$  die Selbstinduktionskoeffizienten von 1 bzw. 2;

$L_{12}$  der gegenseitige Induktionskoeffizient von 1 auf 2;

$2p$  die Länge der horizontalen Seiten des Bügels 1;

$2q$  die Länge der horizontalen Seiten von 2;

$2m$  die Länge der vertikalen Seiten von 1;

$2n$  die Länge der vertikalen Seiten von 2;

$F = \frac{\partial L_{12}}{\partial \xi} \frac{1}{\vartheta} \int_0^{\vartheta} i_1 i_2 dt$  der zeitliche Mittelwert des treibenden Drehmoments während der Zeit  $\vartheta$ ;

$\xi_0$  der Winkel zwischen 1 und 2 in der Ruhelage des Systems;

$\xi = \xi - \xi_0$  der Ausschlagswinkel des Systems aus der Ruhelage;

$D$  die Direktionskraft der beweglichen Schleife 2.

Ist der Momentanwert des Stromes im Kreise 1

$$(1) \quad i_1 = J_m \cdot e^{-\delta_1 t} \sin \omega t,$$

dann ist die momentane Stromstärke im Kreise 2:

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} i_2 = - \frac{L_{12}}{L_{22}} \frac{J_m}{\omega^2 + (\delta_2 - \delta_1)^2} & \left[ e^{-\delta_1 t} \{ [\omega^2 - \delta_1 (\delta_2 - \delta_1)] \sin \omega t \right. \\ & \left. + \delta_2 \omega \cos \omega t \} - \delta_2 \omega e^{-\delta_1 t} \right]. \end{aligned} \right.$$

(2) folgt aus der Differentialgleichung

$$L_{22} \frac{di_2}{dt} + L_{12} \frac{di_1}{dt} + i_2 r_2 = 0$$

und der Grenzbedingung, daß  $i_2 = 0$  für  $t = 0$ .

Für den zeitlichen Mittelwert  $F$  des treibenden Drehmomentes zwischen 1 und 2 während der Zeit  $\vartheta$  erhält man

$$F = - \frac{\partial L_{12}}{\partial \xi} \frac{1}{\vartheta} \frac{L_{12} J_m^2 \Sigma}{L_{22} [\omega^2 + (\delta_2 - \delta_1)^2]};$$

$$\begin{aligned} \Sigma = & \frac{\omega^2 - \delta_1 (\delta_2 - \delta_1)}{4 \delta_1 (\omega^2 + \delta_1^2)} \{ \omega^2 - e^{-2 \delta_1 \vartheta} [\omega^2 + 2 \delta_1^2 \sin^2 \omega \vartheta + \omega \delta_1 \sin 2 \omega \vartheta] \} \\ & + \frac{\delta_2 \omega}{4 (\omega^2 + \delta_1^2)} \{ \omega - e^{-2 \delta_1 \vartheta} [\delta_1 \sin 2 \omega \vartheta + \omega \cos 2 \omega \vartheta] \} \\ & - \frac{\delta_2 \omega}{\omega^2 + (\delta_2 + \delta_1)^2} \{ \omega - e^{-(\delta_2 + \delta_1) \vartheta} [(\delta_2 + \delta_1) \sin \omega \vartheta + \omega \cos \omega \vartheta] \}. \end{aligned}$$

Ist der durch 1 geschickte Wechselstrom rein sinusförmig, ist also  $\delta_1 = 0$  und ist ferner die Periodendauer  $1/n$  dieses Stromes verschwindend klein gegen die Zeit  $\vartheta$ , so ist einfach

$$(3) \quad (F)_{\delta_1=0} = - \frac{\partial L_{12}}{\partial \xi} \cdot \frac{L_{12} \cdot J_1^2}{L_{22} \left[ 1 + \left( \frac{r_2}{\omega L_{22}} \right)^2 \right]}.$$

Durch den Strom  $J_1$  werde die Schleife 2 dauernd um den Winkel  $\xi'$  abgelenkt; dann ist das zurücktreibende Drehmoment  $D \xi'$  gleich dem treibenden  $F$ . Es ergibt sich also für die effektive Stromstärke

$$(4) \quad J_1 = \sqrt{\frac{-D}{L_{12} \frac{\partial L_{12}}{\partial \xi}}} \sqrt{L_{22} \left[ 1 + \left( \frac{r_2}{\omega L_{22}} \right)^2 \right]} \sqrt{\xi'}.$$

In dieser Gleichung sind der Winkel  $\xi'$  in Bogenmaß, der Widerstand  $r_2$  in elektromagnetischen Einheiten zu messen.

## 6. Konstante des Induktionsdynamometers.

Das stillstehende Rechteck 1 ist 7 cm hoch, 5 cm breit; das bewegliche Rechteck 2 ist 6 cm hoch, 4 cm breit; also ist  $p = 2,5$ ;  $q = 2,0$ ;  $m = 3,5$ ;  $n = 3,0$  cm.

Die Direktionskraft  $D$  wurde nach zwei Methoden bestimmt:

1. aus der Schwingungsdauer des bifilar aufgehängten Systems und seinem Trägheitsmoment;
2. aus dem Gewicht des Systems, dem unteren und oberen Horizontalabstand der beiden Fadenenden und der Fadenlänge.

Nach 1 fand sich  $D = 16,21$ ; nach 2  $D = 16,37$ . Der Mittelwert ist  $16,29$  [ $g \text{ cm}^2$ ].

Aus dem gemessenen Widerstand des verwendeten Silberdrahtes und den Dimensionen des beweglichen Rechteckes 2 berechnet sich der Gleichstromwiderstand  $r_2 = 2,26 \cdot 10^6$  elektromagnetischen Einheiten.

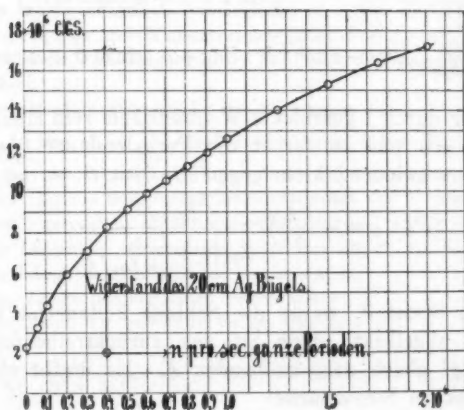


Fig. 8.

Der Durchmesser des Drahtes ist 0,145 cm. Hieraus und aus dem gemessenen Leitvermögen wurde nach J. Zenneck, p. 993, das Verhältnis von Wechselstromwiderstand zu Gleichstromwiderstand berechnet. Die Figg. 8 und 9 geben den so

gefundenen Widerstand des Silberbügels 2 als Funktion der Periodenzahl an.

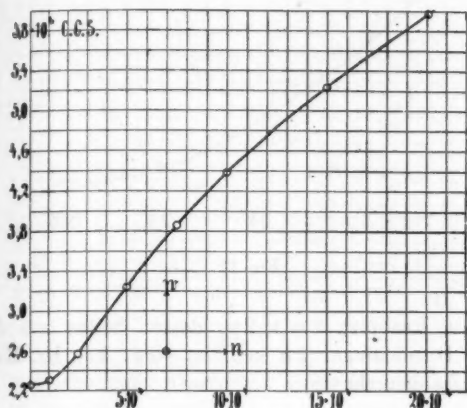


Fig. 9.

Die von dem magnetischen Felde im Innern des Drahtes herrührende Selbstinduktion sei  $L_i$ , die vom Felde außerhalb des Drahtes herrührende  $L_R$ ; dann berechnet sich

$$(5) \quad L_{22} = L_R + L_i.$$

$L_i$  berechnet sich nach Zenneck, p. 999. Die Fig. 10 und 11 geben  $L_i$  als Funktion der Periodenzahl.

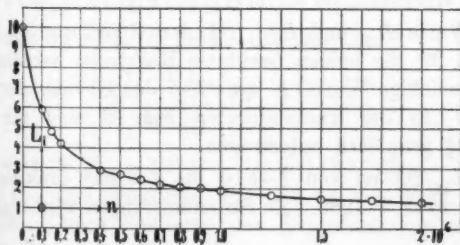


Fig. 10.

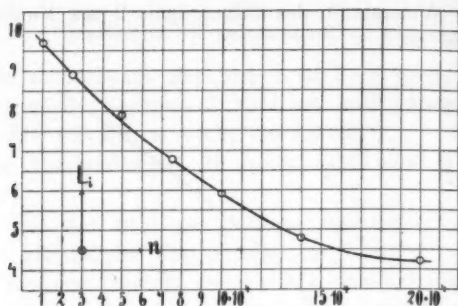


Fig. 11.

Für ein Rechteck  $2m \times 2p$ , dessen Seiten aus dünnem Rohr vom Durchmesser  $2\varrho$  gebildet sind, hat Hr. Martens den Wert  $L_R$  berechnet:

$$(6) \quad \begin{cases} L_R = 8 \left\{ (m+p) \ln \frac{4p}{\varrho} + \frac{4}{\pi} \varrho + B \right\} \\ B = 2 \sqrt{m^2 + p^2} - m \left[ \ln \frac{\sqrt{m^2 + p^2} + m}{m} + 2 \right] \\ \quad - p \left[ \ln \frac{\sqrt{m^2 + p^2} + p}{m} + 2 \right]. \end{cases}$$

Der Ausdruck unterscheidet sich von den bekannten (vgl. z. B. F. Kohlrausch, Praktische Physik) außer der Bezeichnungsweise nur durch das Korrektionsglied  $4\varrho/\pi$ . Für das bewegliche Rechteck ist hiernach  $L_R = 137,60$  cm. Für ganz langsamen Wechselstrom ergibt sich aus Fig. 10  $L_{32} = 147,60$  cm.

Die Werte  $L_{12}$  und  $\partial L_{12}/\partial \xi$  der Gleichung (4) hat Hr. Martens<sup>1)</sup> für die beiden benutzten Rechtecke berechnet und zwar für beliebige Winkel  $\xi'$  zwischen den Ebenen der beiden Rechtecke. In der nachstehenden Fig. 12 sind die Werte  $L_{12} \partial L_{12}/\partial \xi$  graphisch aufgetragen.

$L_{12} \partial L_{12}/\partial \xi$  ist von  $\xi = 10$  bis  $\xi = 14^\circ$  praktisch konstant, und zwar  $-4280$ . Zu Strommessungen wird man daher

1) F. F. Martens, Ann. d. Phys. 29. p. 959—970. 1909.



zweckmäßig den festen Bügel 1 so drehen, daß er mit 2 einen Winkel von  $10,5^\circ$  bildet.

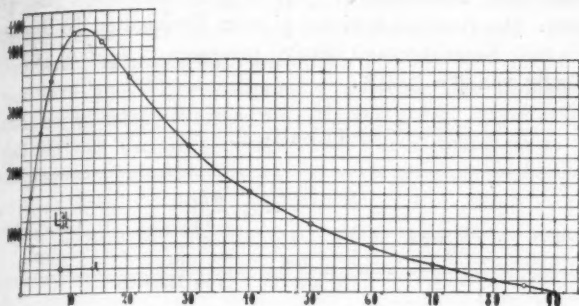


Fig. 12.

Im vorstehenden Abschnitt sind die Konstanten der Formel (4) angegeben worden. Von diesen sind  $D$  und  $L_{12} \partial L_{12} / \partial \xi$  von  $\omega$  unabhängig, während  $r_2$  und  $L_{22}$  von  $\omega$  abhängig sind. Für bekannte beliebige Werte von  $\omega$  kann man also nach Formel (4) aus dem gemessenen Ausschlag  $\xi'$  die effektive Stromstärke  $J_1$  berechnen.

#### 7. Versuche.

Zunächst wurden Versuche angestellt, um zu prüfen, ob die Martensschen Werte für  $L_{12} (\partial L_{12}) / \partial \xi$  richtig sind. Die Versuche sind mit der Wellenlänge 2400 m angestellt. Hier ist

$$1 + \left( \frac{r_2}{\omega L_{22}} \right)^2 = 1,00187,$$

so daß praktisch statt (4) gesetzt werden kann

$$(7) \quad J_1 = \sqrt{\frac{-D L_{22}}{L_{12} \frac{\partial L_{12}}{\partial \xi}}} \sqrt{\xi'} = \text{Const.} \sqrt{\xi'}.$$

Es ist  $D = 16,29$ ,  $L_{22} = 137,6 + 5,2 = 142,8$  (für  $n = 12,5 \cdot 10^4$ , vgl. Fig. 11). Die Schaltung war die in den Figg. 1 und 2 dargestellte. Durch Variieren der Koppelung von  $S_2$  und  $S_1$  wurde die Stromstärke  $J_1$  photometrisch konstant gehalten, und zwar war  $J_1 = 1,50 \text{ Amp.} = 0,150 \text{ elektromagn. Einh.}$

Der Winkel  $\xi_0$ , den die beiden Bügel in der Ruhelage miteinander bilden, wird durch Drehen des mit Bügel 1 fest verbundenen Teilkreises  $H$  (vgl. Fig. 7) eingestellt und gemessen. Der Ausschlagswinkel  $\xi'$  beim Einschalten des Stromes wird mit Fernrohr und Skale gemessen.  $L_{12} \partial L_{12} / \partial \xi$  ist abhängig von  $\xi = \xi_0 + \xi'$ .

Tabelle 2.

$\xi$	arc $\xi'$	$-L_{12} \frac{\partial L_{12}}{\partial \xi}$		ber.-beob. ber.
		ber. aus (5)	ber. von Martens	
0°	0	0	0	
1,5	0,0081	838	1280	
2,4	0,0149	1542	1900	
3,7	0,0211	2182	2530	
5,05	0,0272	2813	3100	
5,2	0,0291	3010	3140	+4,3 Proz.
6,4	0,0336	3476	3560	+2,4
7,5	0,0351	3630	3870	+6,6
8,8	0,0401	4148	4100	-1,2
9,8	0,0406	4200	4220	+0,5
10,9	0,0421	4355	4300	-1,3
11,9	0,0421	4355	4310	-1,0
12,9	0,0421	4355	4300	-1,3
13,9	0,0416	4303	4230	-1,7
14,9	0,0406	4200	4130	-1,7
16,7	0,0381	3940	3920	-0,5
18,6	0,0367	3796	3680	-3,1
20,5	0,0339	3508	3440	-1,9
22,3	0,0311	3218	3230	+0,3
24,2	0,0301	3114	3000	-3,7
26,1	0,0279	2886	2800	-3,0
29,9	0,0241	2492	2400	-3,7
34,6	0,0191	1976	2000	+1,2
39,5	0,0169	1748	1670	-4,5
49,1	0,0111	1148	1160	+1,0
58,9	0,0076	786	790	+0,5
68,8	0,0049	507	500	-1,4
78,6	0,0021	217	260	

Die Werte für  $L_{12} \partial L_{12} / \partial \xi$  sind bei kleinem  $\xi$  nur schwer zu messen, weil dann bei geringer Veränderung von  $\xi$  der Wert  $L_{12} \partial L_{12} / \partial \xi$  bedeutend schwankt, was auch aus dem steilen Verlauf der Kurve geschlossen werden kann. Für die genauere Untersuchung zugänglichen Werte von  $\xi > 5^\circ$  zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten von  $L_{12} \partial L_{12} / \partial \xi$ . Hieraus folgt, daß die von Martens berechneten Werte richtig sind.

Tabelle 3.

$$J_1 = 1,51 \text{ Amp. } \xi = 10,5^\circ. \quad D = 16,29. \quad L_{12} \frac{\partial L_{12}}{\partial \xi} = -4280.$$

$\lambda$ in m	$n$	$r_2$	$L_{22}$	arc $\xi'$	$1 + \left(\frac{r_2}{\omega L_{22}}\right)^2$	$J_1$ nach (4)
3300	$7,88 \cdot 10^4$	$3,94 \cdot 10^5$	144,2	0,0417	1,0035	1,516
3390	8,86	4,15	143,9	0,0421	1,00268	1,520
2580	11,6	4,68	143,0	0,0422	1,00202	1,518
2400	12,5	4,84	142,8	0,0423	1,00187	1,518
2130	14,1	5,10	142,4	0,0424	1,00164	1,519
1970	15,2	5,28	142,4	0,0425	1,00151	1,520
1860	16,1	5,42	142,1	0,0425	1,00142	1,518
1695	17,7	5,64	142,0	0,0425	1,00128	1,517

Tabelle 4.

$$J_1 = 0,787 \text{ Amp. } \xi = 10,5^\circ. \quad D = 16,29. \quad L_{12} \frac{\partial L_{12}}{\partial \xi} = -4280.$$

$\lambda$ in m	$n$	$r_2$	$L_{22}$	arc $\xi'$	$1 + \left(\frac{r_2}{\omega L_{22}}\right)^2$	$J_1$ nach (4)
1050	$28,6 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^5$	141,1	0,0116	1,00076	0,789
950	31,6	7,3	140,9	0,0116	1,00068	0,789
900	33,4	7,55	140,8	0,0116	1,00065	0,789
800	37,5	7,95	140,6	0,0116	1,00057	0,788
700	42,8	8,5	140,4	0,0116	1,00051	0,788
600	50,0	9,15	140,2	0,0117	1,00043	0,791
550	54,5	9,5	140,2	0,0117	1,00039	0,791
500	60,0	9,9	140,1	0,0117	1,00035	0,790
495	60,7	9,94	139,9	0,0117	1,00035	0,790
400	75,0	10,9	139,9	0,0117	1,00028	0,790
350	85,7	11,63	139,6	0,0117	1,00023	0,789

Die weiteren Versuche haben den Zweck, den durch Formel (4) ausgedrückten Einfluß der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  zu prüfen. Bei diesen Versuchen wurde  $\xi_0 = 10,5^\circ$  gewählt. Das Dynamometer und der photometrische Strommesser waren stets nach Fig. 1 geschaltet. Die Wellenlängen zwischen 4000 und 350 m wurden mit dem Poulsonschen Schwingungskreis (vgl. Fig. 2) erzeugt. Die vorstehenden Tab. 3 und 4 geben die Resultate an;  $J_1$  ist aus Formel (4) berechnet.

Die aus (4) berechneten Werte  $J_1$  der effektiven Stromstärke stimmen mit den photometrisch konstant gehaltenen hinreichend überein. Man erkennt ferner, daß in dem ganzen Hochfrequenzbereich  $\lambda < 4000 \text{ m}$   $1 + \left(\frac{r_2}{\omega L_{22}}\right)^2$  praktisch = 1 gesetzt werden kann, so daß in diesem Bereich statt (4) die einfachere Formel (5) zur Berechnung der Stromstärken dienen kann.

Die weit größeren Wellen, deren Untersuchung Tab. 4 angibt, sind erhalten, indem statt des Drehkondensators mit der Maximalkapazität 12 m ein Plattenkondensator mit der Maximalkapazität 64 m benutzt wurde. Auch wurde außerdem die im Verein mit dem Drehkondensator stets benutzte Spule von etwa 4 Millihenry ersetzt durch Spulen von etwa 16 bzw. 64 Millihenry. Die Wellenlänge bzw. Periodenzahl ist aus Kapazität und Selbstinduktion berechnet. Tab. 5 gibt die Messungsergebnisse an. Die nach (4) berechneten Stromwerte stimmen gut mit den photometrisch konstant gehaltenen überein.

Tabelle 5.

$$J_1 = 0,799 \text{ Amp.} \quad \xi = 10,5^\circ. \quad D = 16,29. \quad L_{12} \frac{\partial L_{12}}{\partial \xi} = -4280.$$

$\lambda$ in m	$n$	$r_2$	$L_{22}$	arc $\xi'$	$1 + \left(\frac{r_2}{\omega L_{22}}\right)^2$	$J_1$ ber. nach (4)
19000	$1,58 \cdot 10^4$	$2,38 \cdot 10^6$	147,0	0,0113	1,0267	0,802
32700	0,917	2,30	147,4	0,0107	1,0735	0,794

Als Wechselstromquelle für langsamen Wechselstrom ( $G$  in Fig. 13) diente ein 5 KW. Drehstromgenerator, der durch einen 8,5 PS. Gleichstrommotor getrieben wird. Die Tourenzahl des letzteren kann bei nahezu gleicher Leistung in weiten Grenzen

variiert werden. Der Wechselstrom durchfließt einen induktionsfreien Widerstand  $W = 3,00 \text{ Ohm}$  und das Induktionsdynamometer  $D$ . An  $W$  liegt ein Präzisionsvoltmeter  $V$  mit einem Meßbereich bis 150 Volt bei 1790 Ohm Widerstand, ferner ein Resonanzfrequenzmesser  $F$  mit 11200 Ohm Widerstand. Ist  $v$  die von  $V$  angezeigte Spannung, so berechnet sich mit genügender Annäherung

$$(8) \quad J_1 = \frac{v}{W}.$$

Wie die nachstehende Tab. 6 zeigt, ist  $(r_2/\omega L_{22})^2$  so groß, daß 1 dagegen vernachlässigt werden kann.  $L_{22}$  ist praktisch konstant und hat denselben Wert, als wenn der Querschnitt des Drahtes ganz gleichmäßig vom Strom erfüllt ist. Man kann deshalb (4) in der Form schreiben:

$$(9) \quad J_1 = \frac{\sqrt{\xi}}{n} \left\{ \frac{r_2}{2\pi} \sqrt{\frac{-D}{L_{22} L_{12} \frac{\partial L_{12}}{\partial \xi}}} \right\} = \frac{\text{Const.} \sqrt{\xi}}{n}.$$

Tabelle 6.

$$L_{22} = 147,6. \quad r_2 = 2,26 \cdot 10^6. \quad D = 16,29. \quad L_{12} \frac{\partial L_{12}}{\partial \xi} = -4280.$$

$$\text{Const.} = 1828.$$

$n$	$\arccos \xi'$	$\left( \frac{r_2}{\omega L_{22}} \right)^2$	$\sqrt{\xi'}$	$J$ ber. nach (7)	$J$ ber. nach (6)
30	0,0020	6520	0,0447	27,2	24,1
34	0,0020	5150	0,0447	24,0	24,1
34	0,0031	5150	0,0557	29,9	27,0
33	0,0026	4870	0,0510	26,6	24,7
36	0,0017	4600	0,0418	21,0	22,5
37,5	0,0038	4230	0,0617	30,1	29,3
40,0	0,0058	3820	0,0762	34,8	31,0
43,0	0,0070	3220	0,0836	35,5	32,3
44,5	0,0062	3010	0,0788	32,8	29,3
49,5	0,0065	2430	0,0806	29,8	24,3
52,5	0,0037	2250	0,0608	21,2	18,3
53,0	0,0022	1970	0,0469	15,6	13,7
56,0	0,0014	1900	0,0374	12,2	10,0

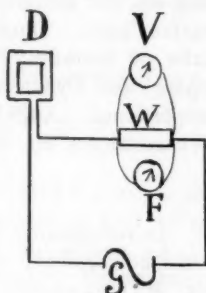


Fig. 13.

Die mit Induktionsdynamometer und mit Präzisionsinstrument gemessenen Stromstärken stimmen so gut überein, wie man bei der Kleinheit der Ausschläge des Dynamometers erwarten kann. Damit ist Gleichung (9) für Periodenzahlen unter 60 bestätigt; für diese Periodenzahlen ist also der Ausschlag des Dynamometers dem Quadrate der Periodenzahl proportional. Auffällig ist die geringe Empfindlichkeit des Dynamometers für Wechselstrom geringer Periodenzahl.

#### 8. Schluß.

In vorliegender Arbeit ist ein absolutes Induktionsdynamometer beschrieben; es ist gezeigt, wie man unter Zuhilfenahme der Martenschen Berechnung von Induktionskoeffizienten das Verhalten des Instrumentes für alle Periodenzahlen berechnen kann.

Zur Eichung von Strommessern für hochfrequente Wechselströme eignet sich das in vorliegender Arbeit beschriebene photometrische Strommeßverfahren.

Die Angaben eines der üblichen Hitzdrahtamperemeter haben sich für Gleich- und langsamen Wechselstrom als recht genau gezeigt, weisen aber für hochfrequente Ströme recht erhebliche Abweichungen auf.

Für die genannten Untersuchungen hat sich die Anwendung konstanter sinusförmiger Ströme und die Beobachtung von dauernden Ausschlägen des Dynamometers als zweckmäßig erwiesen. In der Dissertation des Verfassers sind außerdem folgende Fälle behandelt worden: 1. das Dynamometer ist dauernd in einen Schwingungskreis geschaltet, in dem sich  $\nu$  Funken in der Sekunde entladen; 2. das Dynamometer schlägt ballistisch aus, wenn es die kurze Zeit  $\vartheta$  hindurch von konstantem Hochfrequenzstrom durchflossen wird; 3. wenn sich ein Kondensator oszillatorisch durch das Instrument entladet.

Hrn. Prof. Martens ist der Verfasser für vielfache Unterstützung bei Ausführung der vorliegenden Arbeit zu herzlichem Danke verpflichtet.

Berlin, Physik. Inst. d. Handelshochschule, Juli 1910.

(Eingegangen 8. Juli 1910.)

11. Über  
*Ionenadsorption an fallenden Wassertropfen;*  
*von Rudolf Seeliger.*

Ich habe in einer Arbeit mit obigem Titel<sup>1)</sup> gezeigt, daß Wassertropfen, welche durch künstlich ionisierte Luft fallen, aus dieser eine geringe negative Ladung aufnehmen. Unter Berücksichtigung der in Betracht kommenden Fehlerquellen und erst nachdem ich die Empfindlichkeit der angewandten Methode nach Möglichkeit gesteigert hatte, gelang es mir, den obengenannten Effekt nachzuweisen und für ihn einen quantitativ durchaus plausiblen Wert anzugeben. Da meine Resultate nicht einmal der Größenordnung nach mit denen übereinstimmten, die Hr. Schmauss in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> erhalten hatte, versuchte ich die Schmauss'schen Resultate durch einen der störenden Nebeneffekte zu erklären. Hr. Schmauss hat nun in einer kürzlich erschienenen Notiz<sup>3)</sup> die Verschiedenheit der beiderseitigen Resultate zu erklären versucht und gezeigt, daß die von mir für seine Resultate gegebene Erklärung nicht richtig ist. Ich habe nun inzwischen die Versuche des Hrn. Schmauss mit einer der von ihm angegebenen Anordnung genau nachgebildeten wiederholt und möchte im folgenden einige kurze Bemerkungen zu den beiden oben zitierten Arbeiten von Hrn. Schmauss machen.

a) Hr. Schmauss zeigt, daß ein Wasserstrahl, der durch ionisierte Luft herabfällt und unten aufgefangen wird, dem Auffangegefäß (abgesehen von der durch den Lenardeffekt bewirkten Aufladung), pro Zeiteinheit eine beträchtliche, mit wachsender Versuchsdauer abnehmende Ladung mitteilt; und zwar ist diese Ladung negativ bei Verwendung von destilliertem Wasser, positiv bei Verwendung von Salzwasser (NaCl). Hr.

1) R. Seeliger, Ann. d. Phys. 31. p. 500. 1910.

2) A. Schmauss, Ann. d. Phys. 9. p. 224. 1902.

3) A. Schmauss, Ann. d. Phys. 32. p. 871. 1910.

Schmauss nimmt an, daß die Wassertropfen, in die sich der Strahl aufgelöst hat, diese Ladung aus dem Ionenvorrat des Fallraumes aufnehmen und erklärt das verschiedene Vorzeichen der aufgenommenen Ladungen durch die Annahme „spezifischer Kräfte zwischen den Wassertropfen und den umgebenden positiven und negativen Ionen“. Ganz abgesehen davon, daß sich durch derartige Annahmen natürlich jedes Versuchsergebnis würde deuten lassen, und daß damit Hr. Schmauss das Vorhandensein eines eigentlichen Adsorptionseffektes in Abrede stellt (dessen Existenz bei genau entsprechenden, dem vorliegenden inversen Vorgängen sicher nachgewiesen ist<sup>1)</sup> und der lediglich auf elektrostatischen Anziehungskräften und der verschiedenen Beweglichkeit beider Ionenarten beruht und deshalb in Luft stets negative Ladung liefern muß), kann man durch eine einfache Überschlagsrechnung zeigen, daß eine solche Erklärung der Resultate nicht statthaft ist. Ich habe in der zitierten Arbeit nachgewiesen, daß die von Schmauss gefundenen Werte für die adsorbierte negative Ladung (die also die Tropfen auf ihrem Weg aus der umgebenden Luft aufgenommen haben müssen) mindestens 5 mal größer sind als alle, im allergünstigsten Fall in dem von den Tropfen durchfallenen Raum überhaupt vorhandenen negativen Ionenladungen. Genau dasselbe gilt nun natürlich für die positiven Ladungen, welche Hr. Schmauss für NaCl-Lösung angibt. Von einer „ungezwungenen Erklärung“ der Resultate durch die Annahme einer unipolaren Ladungsaufnahme aus dem Ionenvorrat des Fallraumes kann daher keine Rede sein; es scheint mir im Gegenteil durch das eben Gesagte allein schon einwandfrei bewiesen, daß die Erklärung des Hrn. Schmauss für die von ihm beobachteten Effekte nicht richtig sein kann.

b) Man wird demnach die Resultate der Schmauss'schen Untersuchung irgend einer nicht in Rücksicht gezogenen Fehlerquelle zuschreiben. Ich hatte erst (l. c.) den „Aufladungseffekt“ zu einer Erklärung herangezogen, da ich mich dabei natürlich lediglich auf die in der ersten Arbeit des Hrn. Schmauss gemachten Angaben stützen konnte, und gebe nach den nun von Hrn. Schmauss veröffentlichten ausführlicheren Beob-

1) H. Ebert, Jahrb. f. Elektronik 3. p. 61.



achtungen natürlich zu, daß sich die von mir gegebene Erklärung nicht halten läßt.

Ich möchte hier auch bemerken, daß ich bei Münchener Leitungswasser ebenso wie Hr. Schmauss einen schwachen negativen Lenardeffekt erhielt und daß es sich bei der fraglichen Angabe auf p. 503 meiner Arbeit lediglich um einen Druckfehler handelt. Ausführliche Vorversuche hatten für destilliertes Wasser einen großen positiven, für NaCl-Lösung schwächere negative und von der Konzentration abhängende Werte ergeben. Übrigens scheint mir gerade dieser Punkt für die vorliegende Frage ganz bedeutungslos zu sein.

Bei meinen Versuchen mit einer der Schmauss'schen möglichst genau nachgebildeten Anordnung konnte ich die Resultate, die in dessen erster und zweiter Arbeit angegeben sind, vollständig reproduzieren, und zwar für destilliertes Wasser sowie für NaCl-Lösung. Ich erhielt dasselbe scheinbare Anwachsen der pro Zeiteinheit von dem Strahl herabgebrachten Ladung wie Hr. Schmauss; daß dessen Erklärung dieses Effektes jedoch nicht richtig ist, scheint mir mit Sicherheit aus folgendem hervorzugehen.

1. Ich benutzte nicht ein altes Blechgefäß, in welchem eventuell radioaktive Verunreinigungen die nötigen Ionenmengen hätten liefern können, sondern einen neuen Blechkasten, in welchem dieselbe geringe Ionendichte herrschte wie in der Luft des Beobachtungsraumes.

2. Die von den Tropfen pro Zeiteinheit herabgebrachten Ladungen und ebenso die Schnelligkeit ihres Anwachsens mit der Dauer des Abtropfens erwiesen sich als abhängig von dem Metall der Tropfspitze. Es wurden z. B. für dieselbe abtropfende Flüssigkeit bei Verwendung einer Kupfer-, Zink-, Messing- und Zinnspitze ganz verschiedene Resultate erhalten. Schon dieselbe Spitze ergab verschiedene Effekte, wenn sie lange Zeit in Gebrauch oder wenn sie frisch abgeschmiegelt war.

Diese Abhängigkeit des beobachteten Effektes von dem Metall und dem Zustand der Tropfspitze macht eine Erklärung im Sinne von Schmauss unmöglich. Besonders die Beeinflussung des Effektes durch eine mechanische Bearbeitung der Spitze weist darauf hin, daß man es lediglich mit dem in meiner früheren Notiz mit Water-dropper-Effekt bezeichneten

Effekt zu tun hat. Die von Hrn. Schmauss erhaltenen Kurven lassen sich nun mit Sicherheit erklären als hervorgerufen durch diese Water-dropper-Wirkung; ich habe ähnliches, nur wegen der viel geringeren Ausflußmenge in weniger ausgeprägter Weise schon bei meinen ersten Versuchen beobachtet<sup>1)</sup> und wurde damals eben durch diesen störenden Nebeneffekt veranlaßt, mit *isoliertem* Tropfgefäß zu arbeiten.

Daß sich die Oberfläche der Tropfspitze durch das Abtropfen verändert und hierdurch der Thomsonsche Water-dropper-Effekt ebenfalls geändert wird, kann man ohne Schwierigkeit annehmen; ebenso, daß eine längere Pause dem alten Zustand wieder herbeiführt; es wird dann eben die Tropfspitze, und nicht, wie Hr. Schmauss meint, der Ionen-vorrat des Fallraumes regeneriert. Mit dieser Anschauung in Übereinstimmung ist auch, daß z. B. das Altern einer Spitze viel schneller vor sich geht, wenn die Spitze mit frisch geschmirgelter Oberfläche benutzt wird, wie wenn sie schon länger im Gebrauch war und nun mit der alten Oberfläche nach einer längeren Pause in Benutzung kommt.

Als Beispiel diene folgende Reihe von Versuchen an einer Zinkspitze (destilliertes Wasser). Die Zahlen geben den Stand des Elektrometers am Schlusse von je 30 Sek. Abflußzeit, wobei zwischen je zwei Versuchen eine Pause von 1 Min. liegt (Nullpunkt 500, 1 Volt = 33 Skt.)

*a) alte Spitze*

556		568		578
	12		10,	

*β) frisch abgedrehte Spitze*

628		666		694
	38		28.	

Man sieht, daß die frische Oberfläche, wie dies ja auch zu erwarten ist, bedeutend schneller altert als die alte Oberfläche. Nach der Erklärung des Hrn. Schmauss würde dies etwa heißen, daß das Wasser, welches von einer frischen Oberfläche kommt, mehr Ionen adsorbiert als solches, das von einer schon benutzten Oberfläche abtropft.

Endlich stellte ich noch einige orientierende Versuche über die merkwürdige, von Hrn. Schmauss beschriebene regene-

1) R. Seeliger, l. c. p. 505 und 506.

rierende Wirkung von Röntgenstrahlen an. Die Anordnung war so getroffen, daß die Strahlen nur die Tropfspitze trafen, der übrige Fallraum der Tropfen jedoch vor ihrer ionisierenden Wirkung durch Bleischirme geschützt war. Ich konnte nun genau dasselbe wie Hr. Schmauss beobachten: Eine kurze Bestrahlung hatte dieselbe regenerierende Wirkung wie eine lange Pause im Abtropfen. Ich begnüge mich damit, dies Resultat anzuführen, ohne eine Erklärung geben zu wollen, da mir gegenwärtig zu einer genaueren Untersuchung die Zeit fehlt. Dabei konnte jedoch, wie nochmals bemerkt sei, von einer Erhöhung der Ionenzahlen im Fallraum keine Rede sein; eine Änderung der bestehenden Verhältnisse konnte lediglich an der Abtropfspitze oder in deren nächster Umgebung stattfinden. Ob es sich dabei etwa um eine tatsächliche Änderung der Tropfspitzenoberfläche oder nur um die Zerstörung von statischen Oberflächenladungen oder dergleichen handelt, ist hier belanglos. Jedenfalls wird also auch diese scheinbare Stütze der Schmauss'schen Anschauungen hinfällig.

Zusammenfassend glaube ich nun mit Bestimmtheit folgendes behaupten zu können, womit ich die Sache als erledigt betrachten möchte:

A) Die von Hrn. Schmauss beobachteten Ladungen können nicht durch die Annahme einer unipolaren Ionenaufnahme aus dem Ionenvorrat des Fallraumes erklärt werden, und zwar

1. weil sie bedeutend größer sind als die Ladungen aller im Fallraum günstigstenfalls überhaupt vorhandener Ionen des in Betracht kommenden Vorzeichens;

2. weil sie auch beobachtet werden, wenn im Fallraum nur die sehr geringe Ionendichte des freien Luftraumes vorhanden ist;

3. weil sie sich als abhängig ergeben vom Material und der Oberflächenbeschaffenheit der Tropfspitze.

B) Eine durchaus befriedigende Erklärung ergibt sich, wenn man diese Ladungen als durch eine Änderung des Water-dropper-Effektes hervorgebracht betrachtet.

Würzburg, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 12. Juli 1910.)

**12. Über eine einfache Beziehung  
zwischen der Atomgröße der Metalle und dem  
Temperaturkoeffizienten des Widerstandes;  
von Franz Streintz.**

Vor längerer Zeit habe ich die Vermutung ausgesprochen<sup>1)</sup>, daß eine Beziehung zwischen dem kinetischen Verhalten der Metalle und ihren Temperaturkoeffizienten der elektrischen und Wärmeleitungsvermögen bestehe. Den Metallen mit größerem Atomgewicht kommen größere Werte des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes zu.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß diese Beziehung nicht nur qualitativ ist, sondern sich auch quantitativ und zwar in überraschender Weise herstellen läßt, wenn man an Stelle der Atomgewichte die dritten Wurzeln aus den Atomvolumen einführt. Die so erhaltenen Zahlen sind offenbar ein Maß für die *Größe der Metallatome*. Von den verschiedenen Forschern auf dem Gebiete der Abhängigkeit des Widerstandes der Metalle von der Temperatur haben nur Jäger und Diesselhorst<sup>2)</sup> Angaben über die Dichte der untersuchten Metalle gemacht, während sie in allen übrigen Arbeiten der letzten 25 Jahre fehlen.

Es soll daher zunächst der Versuch gemacht werden, die Übereinstimmung zwischen Atomgröße und Temperaturkoeffizienten des Widerstandes an dem von Jäger und Diesselhorst geförderten Materiale zu zeigen.

Die folgende Tab. I ist ohne weiteres verständlich; das Atomvolum  $v$  im gewöhnlichen Sinne erhält man bekanntlich, wenn man das Atomgewicht  $m$  durch die Dichte  $\delta$  dividiert. Die in der Reihe  $\Delta$  eingetragenen Zahlen sind die Differenzen der mit  $10^5$  multiplizierten Temperaturkoeffizienten und den mit dem „Proportionalitätsfaktor“  $\alpha$  multiplizierten dritten Wurzeln der Atomvolumen.

1) F. Streintz, *Ann. d. Phys.* 8. p. 847. 1902.

2) W. Jäger u. H. Diesselhorst, *Wiss. Abh. d. Phys.-Tech. Reichsanstalt* 3. p. 273. 1900.

Name  
Atom-  
gewicht  
des Me

Pd  
106,

Pl  
194,

Al (94)  
27,

Ag  
107,

Au  
197,

Co  
112,

Sn  
119,

wie J  
ganz  
eine  
Spure  
des  
Flen

7,11  
das  
der  
377.  
und

p. 27  
und

Tabelle I.

Name und Atom- gewicht $m$ des Metalles	Dichte $\delta$	Temp.-Koeffiz. des elektr. Widerstandes $d\varrho/dt$ mal $10^5$ zwischen 18 u. 100°	Atom- volumen $v$	$\sqrt[3]{v}$	$\alpha \sqrt[3]{v}$	$\Delta$
Pd 106,5	11,96	368	8,905	2,073	373	- 5
Pt 194,8	21,39	384	9,107	2,088	376	+ 8
Al (99%) 27,1	2,71	390	10,00	2,154	388	+ 2
Ag 107,93	10,53	400	10,250	2,172	391	+ 9
Au 197,2	19,23	368	10,260	2,173	391	- 23
Cd 112,4	8,63	425	13,024	2,353	428	- 3
Sn 119,0	7,28	465	16,346	2,538	457	+ 8

Der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  ergibt sich zu 180,2.

Die größte Abweichung zeigt Gold; dieses Metall ist aber, wie Jäger und Diesselhorst nachgewiesen haben, von einer ganz enormen Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen. Für eine Goldsorte, die neben 99,8 Au noch 0,1 Fe, 0,1 Cu und Spuren von Ag enthielt, ergab sich als Temperaturkoeffizient des Widerstandes ein Wert von  $203 \cdot 10^{-5}$ ! Dewar und Fleming<sup>1)</sup> fanden  $377 \cdot 10^{-5}$  für „reines“ Gold.<sup>2)</sup>

Für Zink, dessen Dichte nach Jäger und Diesselhorst 7,11 betrug, ergibt sich bei einem Atomgewicht von 65,4 das Atomvolumen 9,198. Die dritte Wurzel daraus ist 2,095, der berechnete Wert für den Temperaturkoeffizienten somit  $377 \cdot 10^{-5}$ . Für einen Stab aus reinem Material fanden Jäger und Diesselhorst 402, für einen Draht  $37 \cdot 10^{-5}$ .

1) J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. 34. p. 326. 1892; 36. p. 271. 1893.

2) Schließt man Gold aus der Reihe aus, so ergibt sich  $\alpha = 181,8$  und die Übereinstimmung wirkt geradezu verblüffend.

Der Temperaturkoeffizient von *Quecksilber* in festem Zustand ist von verschiedenen Forschern bestimmt worden; *Lithium* wurde von Bernini<sup>1)</sup> untersucht. Man erhält für die beiden Metalle:

	$\delta$	$10^5 \frac{d\rho}{dt}$	$v$	$\frac{1}{v}$	$100,2 \frac{1}{v}$
Hg (fest)					
200,0	14,383 (Dewar)	389 (Fleming <sup>2)</sup> ) 407 (Cailletet u. Bouty <sup>3)</sup> ) 455 (C. L. Weber <sup>4)</sup> )	13,905	2,405	433
Li (fest)					
7,03	0,59	457	11,91	2,284	412

Die Schwierigkeiten der Messungen an erstarrten Metallen sind wegen der Bildung kleiner Hohlräume in den verwendeten Glasröhren erheblich, wie Bernini gezeigt hat. Darauf wird es zurückzuführen sein, daß die an Quecksilber gefundenen Werte eine so geringe Übereinstimmung untereinander zeigen.

Außer den bereits angeführten Metallen haben Jäger und Diesselhorst auch Blei und Wismut, sowie Kupfer, Nickel und Eisen in den Kreis ihrer Untersuchung gezogen. Bei den bereits besprochenen Metallen beträgt die untere Grenze des Atomvolums 8,905 für Palladium, die obere 16,346 für Zinn.

Der Proportionalitätsfaktor für Metalle mit größerem Atomvolum als 16,3 scheint nun zu groß, für Metalle mit kleinerem Atomvolum als 8,9 zu klein zu sein. Es ist also  $a$  nur innerhalb gewisser Grenzen des Atomvolums eine Konstante und unterliegt Änderungen, wenn man diese Grenzen überschreitet.

Wahrscheinlich enthält  $a$  selbst noch eine Funktion des Atomvolums oder einer anderen kinetischen Größe der Metalle. Vielleicht hat man die Metalle, ähnlich wie bei Flüssigkeiten, auf übereinstimmende Zustände, z. B. der Temperatur und des Volums, zu beziehen.

Eine vorzügliche Übereinstimmung für die beiden Metalle *Blei* und *Wismut* erhält man, wenn man  $a' = 163,1$  setzt, wie aus der Tab. II hervorgeht.

1) G. Bernini, Physik. Zeitschr. 6. p. 74. 1905.

2) J. A. Fleming, Royal. Inst. June 9. 1896.

3) L. Cailletet u. E. Bouty, Compt. rend. 100. p. 1188. 1885.

4) C. L. Weber, Wied. Ann. 25. p. 245. 1885.

Tabelle II.

Name und Atom- gewicht des Metalles	$\delta$	$10^5 \frac{d\varrho}{dt}$ zwischen 18 u. 100°	$v$	$\sqrt[3]{v}$	$a' \sqrt[3]{v}$	$\Delta$
Pb 206,9	11,32	428	18,277	2,634	430	-2
Bi 208,5	9,78	454	21,319	2,773	452	+2

In welcher Weise sich andere Metalle mit großem Atomvolum in diese Reihe einfügen, zeigt folgende Zusammenstellung:

	$\delta$	$10^5 \frac{d\varrho}{dt}$	$v$	$\sqrt[3]{v}$	$163,1 \sqrt[3]{v}$
Tl 204,1	11,85	{ 411 (Vicentini u. Omodei <sup>1)</sup> 398 (Dewar u. Fleming <sup>2)</sup> )	17,22	2,582	421
Na (fest) 23,05	0,978	428 (Bernini <sup>3)</sup> )	23,57	2,867	468
K (fest) 39,15	0,87	581 (Bernini <sup>3)</sup> )	45,0	3,557	580

Als wichtigster Vertreter der Metalle mit kleinem Atomvolum, also kleiner als 8,9, ist *Kupfer* anzusehen. Es fanden Jäger und Diesselhorst dafür:

Tabelle III.

	$\delta$	$10^5 \frac{d\varrho}{dt}$ zwischen 18 u. 100°	$v$	$\sqrt[3]{v}$	$a'' \sqrt[3]{v}$	$\Delta$
für Kupfer II						
Cu (rein; Zn, Fe < 0,05)						
63,6	8,65	428	7,353	1,945	422	+6
für Kupfer III						
(rein; 0,05 Pb, Spuren Ni und Fe)						
	8,88	412	7,162	1,928	418	-6

Hier ergibt sich ein Proportionalitätsfaktor  $a'' = 217$ .

1) G. Vicentini u. Omodei, Cim. 27. p. 204. 1890.

2) J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. 34. p. 326. 1892.

3) G. Bernini, Physik. Zeitschr. 5. p. 241 (Na); p. 406 (K). 1904.

Die Werte für Kupfer erscheinen besonders lehrreich, sie zeigen, daß bei einem und demselben Metall mit der Zunahme des Atomvolums ein Zuwachs des Temperaturkoeffizienten verbunden ist. Durch Dehnung von Drähten entsteht eine Vergrößerung des Atomvolums. Man hat es also in der Hand, die gefundene Regel auch an einem einzigen Metalle zu erproben.

In bezug auf die Größe des Atomvolums stehen die magnetischen Metalle *Eisen* und *Nickel* dem Kupfer am nächsten. Jäger und Diesselhorst fanden für diese Metalle:

	$\delta$	$10^5 \frac{d\varrho}{dt}$	$\nu$	$\frac{1}{\nu}$
Fe				
55,9	7,84	539	7,13	1,925
Ni (97 %)				
58,7	8,81	438	6,66	1,881

Multipliziert man die dritten Wurzeln aus den Atomvolumen mit der für Kupfer gefundenen Zahl 217, so erhält man für Eisen 418, für Nickel 408. Eisen zeigt also die größte Abweichung von der Regel unter allen untersuchten Metallen. Es ist wahrscheinlich, daß die magnetische Suszeptibilität dieses Metalles einen wesentlichen Einfluß auf die Größe des Temperaturkoeffizienten ausübt. Im geringeren Grade wird dies auch für Nickel gelten.

In der periodischen Reihe besitzt unter allen Metallen *Beryllium* das kleinste, *Cäsium* das größte Atomvolum. Will man sich daher eine beiläufige Vorstellung bilden, innerhalb welcher Grenzen sich der Temperaturkoeffizient des Widerstandes bewegt, so hat man nur die Atomgröße mit den entsprechenden Proportionalitätsfaktoren zu multiplizieren. Man findet dann:

	$\delta$	$\nu$	$\frac{1}{\nu}$	$217 \frac{1}{\nu}$
Be				
9,1	1,93	4,7	1,675	363
Cs (fest)				
133,0	2,40	55,4	3,812	622

Graz, Juli 1910.

(Eingegangen 15. Juli 1910.)



